

Laboratoriumsbücher

für die
chemische und verwandte Industrien

unter Mitwirkung von

Dr. Ferdinand R. v. Arlt, Oberkommissär am D.-Oe. Patentamt, Wien; Dr. Aug. Berge, Chemiker der Fachschule für Porzellanindustrie, Selb i. B.; Dr. H. Bollenbach, Frankfurt a. M.; Prof. Dr. Fr. Erban (†); Fabrikdirektor M. Feigensohn, Engis bei Lüttich; Dr. Fritz Frank, Berlin; Prof. Dipl.-Ing. Dr. Ed. Graefe, Dresden; Dr. H. Grosse-Bohle (†); Dr. Paul Günther, Berlin-Charlottenburg; Dr. Paul Hasse, Nahrungsmittelchemiker, Berlin; Dr. C. v. Hohorst, Laboratoriumschef der Soc. an. de Produits chimiques de Droogenbosch, Ruysbroeck; Dr. Richard Kissling, Bremen; Dr. W. Krumphaar, Düsseldorf-Oberkassel; Dr. W. Lenz, Handelschemiker, Halle (Saale); Dr. Ed. Marekwald, Berlin; Prof. Dr. J. Marcusson, Materialprüfungsamt, Berlin; Dr. Fr. Marshall (†); Dr. G. Matge, Abteilungsvorsteher der Agrikulturchemischen Kontrollstation in Halle (Saale); Dr. C. Nagel, Berlin; Direktor H. Nissensohn, Stolberg (Rhld.); Dipl.-Ing. Max Orthey, Aachen; Dr. W. Pohl, Stolberg (Rhld.); Dr. H. Roemer (†); M. Rojan, Köln; Dr. Victor Samter (†); Dr. F. Schwarz, ständ. Mitarbeiter am Materialprüfungsamt, Berlin; Dr. Oskar Simon, Chemiker der Firma Schimmel & Co., Leipzig; Dr. R. Tandler, Wien; Dr. L. Tietjens, Berlin; Dr. J. Tillmans, Vorsteher des Nahrungsmitteluntersuchungsamtes und der chemischen Abteilung des Städt. Hygienischen Institutes, Prof. an der Universität Frankfurt a. M.; Dr.-Ing. L. Springer, Zwiesel; Dr. Urban, Rheinau (Baden)

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Patentanwalt **L. Max Wohlgemuth**, Berlin

Band XIX

Halle (Saale)

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp

1919

Laboratoriumsbuch

für die

Glasindustrie

Von

Dr.-Ing. Ludwig Springer

Chemiker der Fachschule für Glasindustrie in Zwiesel i. Bay.

Halle (Saale)

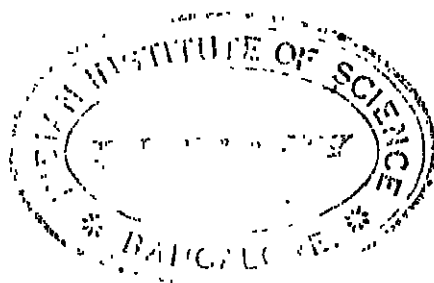
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp

1919

151111

666.1

N19



Vorwort.

Das Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie ist, wie es der ganzen Anlage der in dieser Sammlung erscheinenden Werke entspricht, in erster Linie für den akademisch gebildeten Glashüttenchemiker bestimmt. Diesem sind wohl die allgemeinen analytischen Verfahren bekannt; er soll aber auch mit den besonderen Methoden vertraut werden, die in einem glastechnischen Laboratorium in Betracht kommen, sowie mit anderen in die Tätigkeit eines Glashüttenchemikers einschlägigen Arbeiten und Untersuchungen. Außer der Darstellung der hierfür brauchbaren Verfahren wird insbesondere auf die richtigen Schlußfolgerungen hingewiesen, welche sich aus der Analyse eines Stoffes für seine Bewertung und Verwendung in der Praxis ergeben. Freilich konnten diese Angaben nur knapp gehalten werden und setzen die genaue Kenntnis der Glasfabrikation, also die Lehre von den Rohstoffen, vom Fertigprodukt Glas, seinen Eigenschaften usw., voraus (vgl. hierzu die von demselben Verfasser erscheinende „Monographie über Glas“). Ferner wurden hauptsächlich nur diejenigen Methoden ausführlicher behandelt, welche besonders für die Glasindustrie in Betracht kommen; aber auch hier war oft aus Raummangel eine genaue Einzelbeschreibung unmöglich, so daß sich wiederholt Hinweise sowohl auf allgemeine analytische Lehrbücher, wie Treadwell, als auch die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden von Post und Lunge, nicht umgehen ließen. Natürlich wurden die in diesen Werken bereits besprochenen einschlägigen Verfahren in kritischer Weise mitübernommen und verwertet, weshalb sich ein Hinweis hierauf an den einzelnen Stellen erübrigt.

In zweiter Linie ist das Buch für die gesamte Glasindustrie gedacht, d. h. vor allem für jene Glashüttenfachleute, Ingenieure, technische Betriebsleiter usw., welche auf Grund einer guten allgemeinen Bildung und einiger Sonderkenntnisse in der Chemie (z. B. auf einer Fachschule) die Verhältnisse ihrer Fabrikation näher untersuchen wollen. Für solche ist vom Verfasser früher ein kleines Buch erschienen: „Einfache Untersuchungen der Roh-

materialien für die Glas-, Email- und Keramindustrie“ (Verlag „Die Glashütte“ in Dresden 1918), in dem einfache und leicht ausführbare Verfahren angegeben sind. In vielen Fällen aber wird sich das Bedürfnis herausstellen, genauere Untersuchungsmethoden kennen zu lernen, z. B. über Wassergehalt und Rückstand, Wertbestimmung von Soda, Pottasche, Kalk und Braunstein, genauere Eisenprüfung der Rohstoffe, Zusammensetzung von Glasgemengen und Massen, über die Hauptbestandteile und die Eigenschaften des fertigen Glases, über die verschiedenen analytischen und präparativen Arbeiten in den Glasraffinerien, die Überwachung des Feuerungsbetriebes u. dgl. Über alle diese Punkte wird der Fachmann in dem vorliegenden Buche Aufschluß und Rat finden.

Ferner soll das Buch allen denjenigen Glashüttentechnikern, welche sich eine höhere chemische Bildung aneignen wollen, beim Unterricht und Selbststudium ein Führer sein, somit auch zum Gebrauch an glastechnischen Unterrichtsanstalten. Schließlich dürfte es auch denjenigen Laboratorien und Untersuchungsanstalten dienlich sein, welche sich mit der Analyse von Rohstoffen und Fertigprodukten der Glasfabrikation zu befassen haben.

Der Verfasser ist sich wohl bewußt, daß sein Buch in manchen Punkten auch nur „Stückwerk“ sein wird, da einem Chemiker allein leider nie alle analytischen Erfahrungen sämtlicher einschlägigen Laboratorien zur Verfügung stehen; deshalb würde er auch die Mitteilung von besseren Methoden und sonstige Anregungen sehr begrüßen.

Zu Dank verpflichtet ist der Verfasser Herrn Dipl.-Ing. W. Frommel, Glashüttenchemiker in Weißwasser, für die Durchsicht der meisten Abschnitte dieses Buches und die hierbei erteilten wertvollen Ratschläge.

Zwiesel (Bay.), im Januar 1919.

Dr.-Ing. Ludwig Springer.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Abschnitt: Untersuchung und Bewertung der Rohstoffe . . .	I
A) Die gewöhnlichen Schmelzmaterialien (Glashildende Stoffe) . . .	I
1. Natronhaltige Rohstoffe (Soda, Glaubersalz)	I
2. Kalihaltige Rohstoffe (Pottasche)	14
3. Kalkhaltige Rohstoffe (Kalk)	18
4. Baryt	25
5. Bleioxyd	26
6. Zinkoxyd	28
7. Borhaltige Stoffe (Borsäure, Borax, Boraxersatz)	29
8. Kieselsäurehaltige Stoffe (Sand, Quarz usw.)	32
B) Tonerde- und fluorhaltige Rohstoffe; Weißtrübungsmittel . . .	35
1. Tonerdehaltige Materialien (Tonerde, Natriumaluminat, Kaolin und Ton, Feldspat)	36
2. Fluorhaltige Stoffe (Kryolith und Kryolithersatz, Kieselfluornatrium, Flußspat)	39
3. Phosphathaltige Stoffe (künstliche Phosphate, Knochenasche, Guano)	43
4. Talk	43
5. Zinnoxid (Zinnasche)	43
C) Farbstoffe, Entfärbungs- und Läuterungsmittel	44
1. Eisenverbindungen	44
2. Manganverbindungen (Braunstein)	45
3. Chromverbindungen	48
4. Kobaltverbindungen	48
5. Nickelverbindungen	49
6. Kupferverbindungen	49
7. Silberverbindungen	50
8. Goldverbindungen	50
9. Selenpräparate	51
10. Schwefel und Schwefelverbindungen	52
11. Arsen- und Antimonpräparate	52
12. Salpeter und Salpeterersatzstoffe	53
Zusatz: Die Selbsterstellung von Farbpräparaten	56
II. Abschnitt: Untersuchung von Glassätzen, Kompositionen, Entfärbungsmischungen (Probe- und Versuchsschmelzen) . . .	57
1. Glassätze (qualitative und quantitative Analyse mit Beispielen) . . .	57
2. Kompositionen, Fritten (Untersuchung mit Beispielen) . . .	60
3. Entfärbungsmischungen (Untersuchung mit Beispielen) . . .	61
Anhang: Probe- und Versuchsschmelzen im Laboratoriumsversuchs- ofen und im Glashüttenschmelzofen; ihr Wert	62

	Seite
III. Abschnitt: Untersuchung des Fertigproduktes Glas . . .	68
A) Untersuchung der chemischen Zusammensetzung . . .	68
1. Vorproben auf trockenem Wege mittels des Lötrohres oder Gebläses zur Unterscheidung von bleihaltigen und bleifreien Gläsern (mit annähernder Feststellung des Bleigehaltes), von Gold- und Kupferrubin, von Chrom- und Kupfergrün . . .	69
2. Einfacher, kurzer Untersuchungsang (mikrochemische Analyse) zur Feststellung der Hauptbestandteile oder der Glassorte nach Mylius und Grosehuff . . .	70
3. Die qualitative Analyse des Glases (Aufschluß mit Flußsäure; Untersuchung des unlöslichen Rückstandes auf Silber, Blei, Barium, Selen, Gold, Zinn- und Antimonoxyd; Nachweis von Titan, Zirkon und Uran; die Untersuchung der Lösung auf die gewöhnlichen Glasbestandteile; Prüfung auf Bor, Fluor, Schwefel) . . .	71
4. Die quantitative Analyse des Glases (Vorbereitung des Glases zur Analyse; Aufschließung) . . .	76
a) Sodaufschluß und Kieselsäurebestimmung . . .	78
a) in bleifreien Gläsern . . .	78
b) in bleihaltigen Gläsern . . .	81
b) Der Flußsäureaufschluß . . .	82
a) in blei- und barytfreien Gläsern . . .	83
b) in blei- und barythaltigen Gläsern . . .	83
c) Die Bestimmung der übrigen Hauptbestandteile im Soda- oder Flußsäureaufschluß (Bleioxyd und Baryt; Tonerde, Eisen-, Mangan- und Zinkoxyd; Kalk und Magnesia, Natrium und Kalium . . .	84
d) Bestimmung der selteneren Glasbestandteile . . .	88
a) Borsäure . . .	88
b) Fluor . . .	89
c) Phosphorsäure . . .	91
e) Die Bestimmung der Trübungs-, Färbungs- und Entfärbungsmittel . . .	92
f) Analysen von Glasmalerfarben . . .	93
B) Prüfung der chemischen Eigenschaften . . .	96
1. Die Salzsäureprobe von R. Weber . . .	96
2. Die Eosinprobe von F. Mylius . . .	97
3. Qualitätsprüfung für Glas durch Photographieren . . .	97
4. Das Verfahren von Schwarz . . .	98
5. Verfahren des Chemischen Laboratoriums für Tonindustrie . . .	98
6. Verfahren des Materialprüfungsamtes in Berlin . . .	99
7. Die Methode von R. Weber und O. Sauer . . .	99
8. Die quantitativen Methoden von Mylius und Förster (titrimetrisch und kolorimetrisch) . . .	100
9. Die elektrische Methode von Kohlrausch . . .	101
10. Methoden für besondere Zwecke (Angreifbarkeit durch überhitztes Wasser, Haltbarkeit von optischen Gläsern, Quellung und Verwitterung des Glases), Schlußbemerkung	102

	Seite
C) Prüfung der physikalischen Eigenschaften	103
1. Mechanische Eigenschaften (spezifisches Gewicht; Zug- und Druckfestigkeit; Elastizität; Zähigkeit; Viskosität; Härte; Sprödigkeit und Bruchgefahr)	104
2. Thermische Eigenschaften (spezifische Wärme; Wärmeleitfähigkeit; Ausdehnungskoeffizient; therm. Widerstandskoeffizient)	106
3. Optische Eigenschaften (Wirkung des Lichtes [Mißfärbungen]; Brechung und Zerstreuung des Lichtes; Absorption und Lichtdurchlässigkeit; Spannung und Doppelbrechung [Apparat zur Prüfung des Glases auf Bruchgefahr])	109
4. Magneto-elektrische Eigenschaften (Isolationsvermögen; Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen; Dielektrizitätskonstante; Elektrolyse des Glases)	113
D) Untersuchung und Beseitigung von Glasfehlern	113
1. Steiniges, sandiges, knotiges Glas (Gemengesteine und Tonsteine, chemische Analysen)	113
2. Mißfärbungen (dunkle Punkte; farbige Streifen; durch eisen-, kohle- und schwefelhaltige Stoffe; durch Sonnenlicht)	115
3. Entglasungserscheinungen (rauhes, krätziges Glas)	116
4. Beschläge auf Glas (Sulfatbeschläge; fettiger Hauch; Verwitterungsprodukte)	117
5. Blasiges und gespigtes Glas (Gispen; Gallblasen; Luft- und Gasblasen)	118
IV. Abschnitt: Chemische Laboratoriumsarbeiten für die Nebenbetriebe und Raffinerien	120
A) Bei der Herstellung feuerfester Fabrikate, besonders in der Hafentube (Bewertung der Tone; Prüfung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften; Untersuchung der Mussen und der fertigen Produkte)	120
B) In der Glasmalerei und Spiegelbelegerei (Herstellung und Untersuchung von Glasmalerfarben [Begutachtung von Brennfehlern]; Polier- und Glanzmetalle; Lasuren und Reduktionen; Spiegelbelegerei; Photokeramik)	121
Anhang: Die Aufarbeitung von Gold und Silber enthaltenden Rückständen und Abfällen zu reinen Präparaten	124
1. Gold	124
2. Silber	126
C) In der Glasätzerei (Kontrolle der Ätzmaterialeien, insbesondere Analyse der Flußsäure; Herstellung von Ätzflüssigkeiten und Ätzpräparaten)	127
V. Abschnitt: Überwachung des Feuerungsbetriebes	130
A) Untersuchung der Brennstoffe	130
1. Wasserbestimmung	131
2. Aschebestimmung	132
3. Koksprobe	132
4. Immediatanalyse	132

	Sei
5. Vollständige Elementaranalyse	12
6. Ermittlung des Heizwertes	13
Zusatz: Verhütung der Kesselsteinbildung	13
B) Prüfung der Heiz- und Rauchgase	13
1. Probenahme	13
2. Gasprüfungsapparate	13
3. Bewertung der Heiz- und Rauchgase (Heizwertbestimmung; mechanische Überwachung)	13
C) Zugmessung (gewöhnliche Probe; Zugmesser)	13
D) Temperaturmessung	13
1. Ausdehnungs-(Quecksilber-) Thermometer	13
2. Schmelzpyroskope	13
3. Elektrische Pyrometer (Widerstands- und thermoelek- trische Pyrometer)	14
4. Optische Pyrometer	14
Wert und Ausführung der Temperaturmessung im Ofen, in den Wärmespeichern, in den Kahlöfen	14

I. Abschnitt.

Untersuchung und Bewertung der Rohstoffe

(Schmelzmaterialien, Trübungsmittel, Farbstoffe, Entfärbungs- und Läuterungsmittel).

Bei den nachfolgend besprochenen Untersuchungsmethoden der glastechnischen Rohstoffe sollen vor allem die in der Technik gebräuchlichen, darunter möglichst einfache Verfahren angegeben werden, soweit sie besonders für die Bewertung für die Glasschmelzerei in Betracht kommen. Dabei mußte bezüglich der auch sonst üblichen Methoden aus Raummangel auf ihre genaue Beschreibung verzichtet werden, da sie in den bekannten analytischen Lehrbüchern zu finden sind; um so mehr wurde darauf gesehen, auf alle diejenigen Punkte bei Untersuchung und Bewertung eines Stoffes aufmerksam zu machen, von denen sein Wert im besonderen für die Glasschmelzerei abhängig ist.

A) Die gewöhnlichen Schmelzmaterialien (Glasbildende Stoffe).

Hierher gehören diejenigen Stoffe, welche zur Einführung basischer und saurer Oxyde in das Glas dienen; erstere sind vor allem Natron, Kali, Kalk und Bleioxyd, seltener Baryt, Magnesia, Tonerde, Zinkoxyd; letztere sind vor allem Kieselsäure, seltener Borsäure.

1. Natronhaltige Rohstoffe.

Der billigste Stoff, das Steinsalz, kann nicht unmittelbar als Glasschmelzmittel dienen, es wird aber manchmal in kleinen Mengen als Läuterungsmittel verwendet; zu diesem Zweck soll es möglichst frei sein von unlöslichem Rückstand, von schwefelsauren Salzen, sowie gegebenenfalls von Eisen; die Untersuchung ist in bekannter Weise auszuführen.

Von den anderen natronhaltigen Stoffen wird der Borax bei der Borsäure, der Kryolith bei den Trübungsmitteln, der Natronsalpeter am Schluß dieses Abschnittes besprochen werden.

Die wichtigsten Stoffe sind Soda und Glaubersalz.

Soda.

Die Soda ist kohlen-saures Natrium: Na_2CO_3 (Molekulargewicht 106); 100 Gewichtsteile reiner Soda liefern 58,5 % Natron in Glas, während 41,5 % Kohlensäuregas sich verflüchtigen. Das trifft für die wasserfreie kalzinierte Soda zu, allerdings wird die wasserhaltige Kristallsoda mit 10 Mol. = 63 % Wasser fast nie verwendet. Ebenso ist es mit den beiden nach ihrer Herstellung verschiedenen Sodaarten: Die alte Leblanc- oder Sulfatsoda, welche besonders eisen- und schwefelhaltig ist, wird nur noch wenig gebraucht, sondern meist die neuere und viel reinere Solvay- oder Ammoniaksoda. Doch stellen die Sodafabriken auch eine Ammoniaksoda her in Mischung mit 8—10 % Sulfat, welche vorzüglich einschnilzt; wegen der besseren Läuterung werden auch Gemische von Ammoniak- und Leblancsoda verwendet. Oft hört man noch die Unterscheidung „leichte“ und „schwere“ Soda, worüber in der Glasindustrie keine völlige Klarheit herrscht. Falsch ist es, wie oft üblich, unter leichter Soda nur das Solvay-Fabrikat, unter schwerer Soda nur das Leblanc-Fabrikat zu verstehen; ebenso die entsprechende Unterscheidung hinsichtlich wasserhaltiger und wasserfreier Soda usw. Die einzig richtige diesbezügliche Unterscheidung gründet sich auf die wirkliche Schwere (Dichte) der einzelnen Sodaarten. Je höher gebrannt eine Soda ist, desto schwerer ist sie, das Litergewicht schwankt zwischen 0,7 und 1,5 kg; in der chemischen Zusammensetzung braucht kein Unterschied vorhanden zu sein (siehe „Analysen“). Doch ist die schwere Soda oft hochprozentiger und reiner, besonders infolge des guten Kalzinierens völlig frei von Bikarbonat; ferner schmilzt sie infolge ihrer dichteren Masse besser in dem Sinne, daß sie die Kohlensäure gleichmäßig und nicht überschäumend entwickelt; freilich gibt sie einen geringeren „Braum“ als sulfathaltige Soda und schmilzt also langsamer.

Je nach der Reinheit unterscheidet man: Raffinierte Soda (Primasoda), kalziniertes Sodasalz (Sekundasalz), endlich das kaustische Sodasalz (Kasseler Soda), welches aber schon den Übergang bildet zur eigentlichen kaustischen Soda oder dem Ätznatron, wovon sie etwa 20 % enthält. Das eigentliche Ätznatron und Bikarbonat kommen nicht in Betracht.

Bewertung der Soda. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Leblancsoda etwas Ätznatron und Schwefelverbindungen enthält, was bei der Ammoniaksoda fast unmöglich ist, im Gegensatz hierzu kann hier Bikarbonat bei leichter Ware vorkommen;

ebenso enthält erstere als Hauptverunreinigung mehr Sulfat, letztere mehr Chlorid. Im einzelnen gilt (nach Post):

Farbe. Gut kalziniertes Sodasalz (Sekundasoda), wie sie hauptsächlich nach dem Leblancverfahren erhalten wird, soll weiß sein, aber nicht gelb oder gar rötlich, was einen höheren Eisen-gehalt anzeigt. (Übrigens kann eine weiße Soda oft mehr Eisen enthalten, wenn sie schlecht karbonisiert ist, weil die gelbliche Farbe erst bei starkem Erhitzen durch Bildung von Eisenoxyd hervortritt.) Häufig ist die Farbe bläulich, was entweder von Ultramarin oder Natriummanganat herrühren kann. Wenn die Soda grau ist, so deutet dies auf schlechtes Karbonisieren und Kalzinieren, sie wird dann meist viel Ätznatron und Schwefelverbindungen enthalten; nach dem Mahlen sollen nur wenige schwarze oder rote Punkte sichtbar sein. Primasoda muß vollkommen weiß sein, ohne irgend welchen gelblichen Stich, und darf nur äußerst wenig schwarze Pünktchen zeigen.

Der Gehalt an Ätznatron soll bei Sekundaware 2 % nicht übersteigen, Primaware soll davon fast ganz frei sein; doch ist Ätznatron in kleinerer Menge (2—5 %) für den Glasschmelzprozeß in keiner Weise schädlich.

Schwefelnatrium darf in einer auch nur mittelmäßig kalzinierten und karbonisierten Soda nicht nachzuweisen sein; es ist sehr schädlich, weil es zur Gelbfärbung des Glases Veranlassung gibt. Andere Oxydationsstufen des Schwefels (z. B. Sulfid) sind meist vorhanden, wenigstens in der Sekundasoda, können aber infolge Reduktion auch Gelbfärbung verursachen. Schwefelsaures Natrium (Sulfat) findet sich in einer guten Ammoniaksoda nicht oder nur unter 0,1 %, dagegen zeigt die beste Leblancsoda 0,5—1 % Sulfat, geringere Sorten können 8 % und mehr enthalten (siehe oben). Auf den Sulfatgehalt ist wohl zu achten, da er Glasgalle bildet und Gelbfärbung verursacht, er ist eine schädliche Verunreinigung bei der für Kristallglas verwendeten Soda.

Von Kochsalz enthält gute Leblancsoda nur 0,25—0,5 %, dagegen Ammoniaksoda 0,5—2,5 %; es ist nicht unmittelbar schädlich, weil es meist verdampft, daher ist es für die Glasschmelze wertlos, doch kann es auch Glasgalle bilden.

Übrigens kann die Soda mit Glaubersalz und Kochsalz in größerer Menge wissentlich zur „Reduzierung“, d. h. Preiserniedrigung, verfälscht sein!

Von unlöslichen Stoffen soll eine gute Sekundasoda nicht mehr als 1,5 % enthalten, reine Soda völlig frei sein; sie bestehen

größtenteils aus kohlensaurem Kalk (Auszug mit Salzsäure), etwas Tonerde und Kieselsäure, sowie, je nach der Farbe der Soda, aus kleineren oder größeren Mengen Eisenoxyd. Abgesehen von dem Eisengehalt sind diese Verunreinigungen nicht schädlich für die Glasschmelze, bei äußerster Genauigkeit müßten sie im Glassatz berücksichtigt werden; natürlich machen sie in größerer Menge die Soda minderwertig.

Der Eisengehalt soll in guter Soda höchstens 0,02 % betragen; für Kristallglas können noch höhere Anforderungen gestellt werden.

Der Feuchtigkeitsgehalt ist sehr schwankend; er soll bei frischer Soda 0,5 % und bei guter Verpackung selbst nach einiger Zeit 1 % nicht viel übersteigen; bei 2 % ist die Soda häufig schon klumpig und mißfarbig, bis zu 10 % kann sie beim Lagern in feuchter Luft leicht aufnehmen, ja es ist sogar der ungewöhnliche Fall bekannt geworden, daß eine Soda mit ursprünglich 5 % Feuchtigkeit bis zu 48,5 % Wasser anzog. Der Wassergehalt ist nicht unbedingt schädlich, doch muß dies im Glassatz berücksichtigt, d. h. entsprechend mehr Soda genommen werden.

Die Zusammensetzung einiger Sodaarten ist:

Bestandteile	Kalzinirte	Raffinirte	Sehr reine Ammoniak-soda ²⁾	Schwere	Leichte
	Lobnacsoda ¹⁾			Ammoniak-soda ³⁾	
Kohlensaures Natron .	70 — 71	80 — 84	99,24	98,96	99,08
Ätznatron	11 — 13	$\frac{1}{2}$ — 1	—	—	—
Chlornatrium	3 — 4	2 — 3	0,38	0,81	0,85
Schwefelsaures Natron	9 — 10	8 — 9	0,15	0,10	—
Schwefligsaures Natron	1	—	—	0	—
Wasser	—	2 — 6	0,035	—	—
Unlöslicher Rückstand	$1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ — 1	$\left. \begin{array}{l} \text{Ca CO}_3 : 0,120 \\ \text{Mg CO}_3 : 0,060 \\ \text{Fe}_2 \text{ O}_3 : 0,015 \end{array} \right\}$	0,13	0,07

1) Nach R. Hohlbaum.

2) Nach Laeffer.

3) Nach Bornburger Sodafabrik.

Die chemische Untersuchung der Soda. Sie kann zur fortlaufenden Überwachung nach einfachen Verfahren ausgeführt werden; etwas weiter geht die titrimetrische Ermittlung des Gehaltes an Alkalien, gegebenenfalls eine genaue Eisenbestimmung; manchmal kann eine vollständige quantitative Analyse nötig sein.

Einfache Untersuchungsverfahren. Hierher gehört zunächst die Bestimmung des Feuchtigkeits- oder Wassergehaltes, indem z. B. 100 g erhitzt und dann wieder gewogen werden; so konnte Verf. in einer schon stark zusammengebackenen Soda 12,3 g = 12,3 % Glühverlust feststellen. Dann kann von Wert.

sein die Bestimmung des in Wasser oder auch Säuren unlöslichen Rückstandes (ebenfalls in 100 g), sowie des letzteren genauere Untersuchung, besonders auf größere, schwer schmelzbare Körner. Endlich können die bekannten Proben auf Eisen, Kochsalz und Glaubersalz ausgeführt werden, zudem gestatten diese Prüfungen auch einen annähernden Aufschluß über den Prozentgehalt, wenn man z. B. die beim Eisen mit Blutlaugensalz erhaltene Blaufärbung mit anderen Sodaarten vergleicht, ebenso wenn man die bei der Glaubersalzprobe mit Bariumlösung erhaltene Niederschlagsmenge mißt und vergleicht.

Hier seien im besonderen einfache Eisenproben, wie sie auch für die meisten anderen Rohstoffe angewendet werden können, näher beschrieben. Man löst 10 g Soda in verdünnter Salzsäure und oxydiert mit etwas konzentrierter Salpetersäure; dann füllt man auf 100 ccm auf, teilt die Lösung in zwei gleiche Teile, versetzt die eine Hälfte mit gelbem Blutlaugensalz, die andere Hälfte mit Rhodankalium. Aus der Stärke der Blau- oder Rotfärbung läßt sich auf den Eisengehalt schließen. Stellt man in gleicher Weise zwei Vergleichslösungen von einer Soda mit bekanntem Eisengehalt her, so kann man letzteren annähernd quantitativ bestimmen, indem man die dunkel gefärbten Lösungen so lange mit Wasser verdünnt, bis sie alle den gleichen Farbton haben. Eine genauere quantitative Bestimmung erhält man auf diese Weise durch eigentliche kolorimetrische Verfahren, wobei der Verf. folgenden einfachen Weg einschlägt: Man stellt eine Vergleichslösung her, indem man 0,35 g Mohrsches Salz (Eisenoxydulammoniumsulfat) in Wasser mit etwas Schwefelsäure löst, mit Permanganat oxydiert und auf 500 ccm verdünnt; 1 ccm = 0,1 mg Fe. Man versetzt nun die zu prüfende, wie vorher hergestellte Sodalösung von 100 ccm Volumen mit etwa 10 ccm 10 prozentiger Rhodankaliumlösung, wobei, je nach dem Eisengehalt, eine mehr oder weniger starke Rotfärbung eintritt. Zugleich stellt man sich in einem zweiten Meßgefäß eine Vergleichslösung von ebenfalls 100 ccm her mit gleichen Mengen Wasser, Salzsäure usw. wie die Sodalösung und setzt ebenfalls 10 ccm 10 prozentige Rhodankaliumlösung hinzu. Diese Vergleichslösung muß, wenn alle Flüssigkeiten eischfrei sind, zunächst farblos bleiben; nun läßt man hierzu — am besten aus einer Bürette — von der Eisenlösung so viel hinzutropfen, bis gleich starke Rotfärbung eintritt wie bei der Sodalösung; aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter läßt sich der Eisengehalt unmittelbar berechnen.

Genau Einzelbestimmung der Grädigkeit (Alkaligehalt), des Eisens, von Kochsalz und Sulfat, Rückstand und Wassergehalt. Oft handelt es sich nur darum, einen oder mehrere dieser Bestandteile genauer zu bestimmen, wobei folgendermaßen verfahren werden kann.

Die Grädigkeit oder der alkalimetrische Gehalt oder der sogenannte Titer einer Soda wird durch Titrieren einer Probe mit $\frac{n}{1}$ -Salzsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator in der Kälte bestimmt. Hierzu werden 2,6502 (rund 2,65) g Soda abgewogen und in Wasser gelöst; man kann auch 26,5 g nehmen, in einem 500 ccm-Kolben lösen und 50 ccm für eine Probe herausnehmen. In beiden Fällen entspricht dann je 1 ccm verbrauchter $\frac{n}{1}$ -HCl = 2 % Na_2CO_3 ; werden also z. B. 48 ccm HCl verbraucht, so hat man eine 96 prozentige, besser „96 grädige“ Soda. Dabei verwendet man zum Abwägen stets vollständig getrocknete, gegebenenfalls schwach geglühte Soda, weil man sonst infolge des schwankenden Feuchtigkeitsgehaltes einen geringeren Wert findet. Verfäht man nicht so, dann können leicht vermeintliche Differenzen zwischen der Fabrikanalyse und Kontrollanalyse entstehen; denn der Fabrikant liefert im allgemeinen die Soda wasserfrei und kann für einen höheren Wassergehalt selten haftbar gemacht werden. Für die Verwendung in der Glasindustrie ist natürlich der jeweilige Gehalt an Na_2CO_3 maßgebend. Doch zeigten von 700 Proben Solvaysoda nur drei weniger als 2 % Na_2CO_3 .

Ferner ist folgendes zu beachten: Im allgemeinen titriert man die in Wasser gelöste Probe, ohne den unlöslichen Rückstand abzufiltrieren, wobei also ein etwaiger Gehalt, z. B. an kohlensaurem Kalk, Magnesia usw., im Titer mitgerechnet wird (sogenanntes deutsches Verfahren); man kann aber noch den Rückstand abfiltrieren, gut auswaschen und nur das Filtrat titrieren (sogenanntes englisches Verfahren); ein wesentlicher Unterschied kommt bei reinen Sodaarten hierbei nicht heraus.

Endlich handelt es sich noch darum, wie das Ergebnis der Titrierung, also die „Grädigkeit“ der Soda, ausgedrückt werden soll. In Deutschland bedeuten die „Grade“ Prozente von Natriumkarbonat, was dann auch auf den Gehalt an Ätznatron ausgedehnt wird. Viel zweckmäßiger ist die von Gay-Lussac vorgeschlagene Bezeichnung; man heißt sie auch englische Grade, weil sie in England (wenigstens angeblich) allgemein gelten. Dabei versteht

man das gesamte „nutzbare“ Natron (chemisch reine Soda 58,5 %), also alles, was auf die Normalsäure wirkt, ohne Rücksicht auf die besondere Form des Alkalis, ob Hydrat, Karbonat, Silikat. — Verf. hält diese letzte Art der Bezeichnung gerade für die Glasindustrie für richtiger, weil bei der Verwendung der Soda beim Glasschmelzen ihr gesamter Alkaligehalt in Betracht kommt; freilich müßte auch das Sulfat, das meistens auch in das Glas eingeht, berücksichtigt werden, während Chloride sich größtenteils verflüchtigen.

Eisen. Ist die Soda in Säuren ohne merklichen Rückstand löslich, so löst man 5—10 g in eisenfreier Schwefelsäure, reduziert mit Zink und titriert mit schwacher, z. B. $\frac{n}{20}$ -Chamäleonlösung, von der 1 cem = 0,0028 g Fe = 0,056 % entspricht. Ferner kann man besonders einen kleinen Eisengehalt sehr genau nach der kolorimetrischen Methode bestimmen (siehe oben).

Enthält aber die Soda einen größeren unlöslichen Rückstand, so kann gerade dieser auch einen wesentlichen Anteil des Eisens enthalten; in diesem Falle wird der Rückstand mit starker Salzsäure erhitzt, hierauf mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Wasser aufgenommen, diese Lösung dann mit der ursprünglichen wässrigen Hauptlösung vereinigt und gemeinsam titriert.

Kochsalz: Etwa 2 g Ammoniaksoda oder 5 g Leblancsoda werden in Salpetersäure gelöst, ein etwaiger Rückstand abfiltriert und dann das Chlor mit Silberlösung als AgCl gewichtsanalytisch bestimmt und auf NaCl umgerechnet.

Glaubersalz: 5—10 g Soda werden in Salzsäure gelöst, von einem etwaigen Rückstand abfiltriert, dann mit Bariumlösung SO_4 in bekannter Weise bestimmt und auf Na_2SO_4 umgerechnet.

Unlöslicher Rückstand: Man löst 50—100 g Soda in einem größeren Becherglase, setzt unter beständigem Umschwenken heißes Wasser hinzu, erhitzt noch zum Schluß und läßt absitzen. Oft kann man dann den größten Teil der überstehenden Flüssigkeit abgießen oder abhebern, der Rest wird filtriert auf ein Filter, das mit einem zweiten genau tariert ist, man wäscht gründlich mit heißem Wasser aus, trocknet im Trockenschranke und wägt. (Man kann natürlich den Rückstand auch veraschen, glühen und wägen.)

Der unlösliche Rückstand kann noch weiter untersucht werden. Man behandelt ihn auf dem Filter mit Salzsäure, wodurch Eisenoxyd und Tonerde, kohlensaurer Kalk und Magnesia gelöst werden. Das Filter samt verbleibendem Rückstand wird wieder getrocknet und gewogen, wodurch man den in Salzsäure unlöslichen Rückstand

(meist Sand, auch etwaige Kohle) erfährt. Im Filtrat selbst könnten die einzelnen Bestandteile noch genauer festgestellt werden.

Wasser. Zur Bestimmung des Wasser- oder Feuchtigkeitsgehaltes muß vor allem auf eine gute Durchschnittsprobe gesehen werden. 5—10 g werden z. B. im Platintiegel auf dem Sandbad, also bei etwa 300°, erhitzt und gewogen. Ist die Probe stark knollig, so daß sie nicht gut zerkleinert werden kann, so trocknet man eine Probe von 10—100 g zuerst im Trockenschrank, bestimmt ihren Gewichtsverlust, darin nimmt man hiervon eine kleinere Probe, z. B. 5—10 g, und bestimmt durch schwaches Erhitzen das Wasser vollständig.

Vollständige Untersuchung der Soda (nach dem vom Verein Deutscher Sodafabrikanten als Norm aufgenommenen Untersuchungsverfahren). Zur Untersuchung dient eine entwässerte Probe, oder es werden die Ergebnisse auf wasserfreie Substanz bezogen.

Alkalimetrische Grädigkeit. 26,5 g werden in einem 500 ccm-Kolben aufgelöst und für jede Probe 50 ccm herauspipettiert, wobei nach dem deutschen Handelsgebrauch nicht filtriert wird; je 1 ccm Normalsalzsäure entspricht dann unmittelbar 2 % Na_2CO_3 . Als Normalsäure wendet man Salzsäure an, die im Liter 36,5 g HCl enthält, und auf chemisch reines Na_2CO_3 eingestellt, sowie mit AgNO_3 nachgeprüft ist; als Indikator dient Lackmustinktur oder Methylorange.

Vollständige Analyse. 50 g werden in warmem Wasser gelöst und

a) der unlösliche Rückstand abfiltriert und ausgewaschen, gegebenenfalls bestimmt; das Filtrat und die Waschwässer werden auf 1 Liter gebracht.

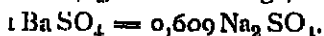
b) Natriumkarbonat wird durch Titrieren von 20 ccm des Filtrates (1 g) mit Normalsalzsäure ermittelt, unter Abzug des unter c) gefundenen Betrages von Ätznatron; der Betrag unter d) von Natriumsulfid ist stets sehr gering.

c) Natriumhydroxyd wird bestimmt, indem man 20 ccm des Filtrates mit überschüssigem Bariumchlorid versetzt (z. B. 10 ccm einer 10 prozentigen Lösung von $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), kochendes Wasser bis zur Marke hinzufügt, umschüttelt und verkorkt. Nach dem Absitzen des Niederschlages filtriert man durch ein trocknes Filter und titriert 50 ccm mit Normalsalzsäure unter Anwendung

Lackmus als Indikator; 1 ccm der Säure zeigt 0,04 g NaOH Soda an (hierbei wird auch Natriumsulfid mitbestimmt).

d) Natriumsulfid und e) Natriumsulfit: Ihre Bestimmung ist hier nicht erwähnt, weil sie in den neueren Sodamarken fast nie in wesentlicher Menge vorkommen.

f) Natriumsulfat: Man säuert 20 ccm (1 g) mit Salzsäure an, fällt mit Bariumchlorid, glüht und wägt;



g) Natriumchlorid: Man neutralisiert 20 ccm (1 g) mit Normalsalpetersäure (man braucht hierzu ebensoviel Salzsäure wie unter b), versetzt mit Kaliumchromat und titriert mit $\frac{n}{10}$ -Silberlösung; 1 ccm = 0,00585 g NaCl.

h) Eisen: Man neutralisiert 100 ccm (5 g) mit Schwefelsäure, reduziert mit Zink und titriert mit $\frac{n}{20}$ -Chamäleonlösung.

Sodaersatzstoffe.

Als solche sind im Handel schon aufgetreten:

1. Kaustizierte Soda (Ätznatron),
2. Glaubersalz (s. d.),
3. Kieselfluornatrium (s. unter C) Fluorhaltige Stoffe),
4. Barytverbindungen (s. d.).

Es sei hier nur auf diese Ersatzmittel hingewiesen, damit gegebenenfalls die Untersuchung eines solchen Präparates erleichtert wird; die eigentliche chemische Natur desselben festzustellen, wird dann dem Chemiker keine Schwierigkeiten bereiten. Über den Wert solcher Sodaersatzstoffe wird in der „Monographie über Glas“ gesprochen werden.

Glaubersalz.

Das Glaubersalz ist schwefelsaures Natrium, Natriumsulfat, daher meist kurz Sulfat geheißen, $\text{Na}_2 \text{ SO}_4$, Molekulargewicht: 142; es besteht aus 43,7 % $\text{Na}_2 \text{ O}$ und 56,3 % SO_3 .

In der Glasindustrie wird gewöhnlich das aus Kochsalz und Schwefelsäure hergestellte, kalzinierte, wasserfreie Sulfat verwendet, selten das eigentliche wasserhaltige Glaubersalz. Ferner ist im Gebrauch das sogenannte Hargreaves-Sulfat, welches aus Kochsalz, Schwefligsäuregas und Luft gewonnen wird und vollkommen eisenfrei ist. Auch die Retortenrückstände von der Salpetersäurefabrikation bilden gutes Sulfat, nur kann es oft größere Mengen freie Säure enthalten. Das eigentliche Bisulfat, NaHSO_4 , mit 25,8 $\text{Na}_2 \text{ O}$, 66,7 SO_3 , 7,5 $\text{H}_2 \text{ O}$ wird wohl nie verwendet. Sehr gutes Sulfat mit geringem Eisengehalt wird als Nebenprodukt in

den Kalisalzbergwerken gewonnen. Oft findet auch ein chromhaltiges Sulfat mit $1-3\%$ Na_2CrO_4 , das in der Chromsalzindustrie anfällt, Verwendung.

Die Bewertung des Sulfates richtet sich nach folgenden Gesichtspunkten:

Die Farbe von gutem Sulfat ist weiß, allenfalls mit einem Stich ins Gelbgrünliche. Erhitzt sieht es dagegen gelb aus, und zwar um so tiefer gefärbt, je heißer es ist und je reicher an freier Säure. Bräunlich gefärbte Stücke sollten darin nicht vorkommen, sie weisen auf eine teilweise Überhitzung bei Mangel an freier Säure, aber nicht auf Eisen hin; es ist gewöhnlich nicht so stark geröstet, daß das vorhandene Eisensulfat in rotes Eisenoxyd übergegangen ist (sogenanntes fuchsiges Sulfat). — Je feinkörniger ein Sulfat ist, desto besser; es darf nicht hart, sondern muß mürbe, d. h. zwischen den Fingern zerreiblich sein. Größere Klumpen mit kristallinischem Kern, sowie schmutziggroße Farbe zeigen unvollständige Umwandlung des Kochsalzes an.

Was die chemische Zusammensetzung anbelangt, so soll der Gehalt an Na_2SO_4 etwa 95—97 % betragen. An Verunreinigungen kommen in Betracht:

Kochsalz, das in größerer Menge schon an Aussehen und Farbe zu erkennen ist, soll in einem guten Sulfat zu nicht mehr als 0,5, höchstens 1 % enthalten sein; es ist ein unnötiger Ballast, da es beim Glasschmelzen meist verdampft.

Freie Säure (Bisulfat): Sulfat wird zwar immer sauer reagieren, soll aber nicht mehr als 1,5—2 % freie Säure enthalten; diese ist, wie Kochsalz, in solch kleiner Menge zwar nicht schädlich, aber nutzlos.

Eisen ist, wie schon gesagt, meist als Eisensulfat, selten als Oxyd vorhanden; dagegen kann das bei der Herstellung von Salpetersäure als Rückstand gewonnene Sulfat kleine Splitterchen von schwarzem Eisenoxyduloxyd, von den Wänden der eisernen Retorten herrührend, beigemengt enthalten, worauf bei der Eisenbestimmung (s. d.) besonders Rücksicht zu nehmen ist. Der Gehalt an Eisen sollte möglichst gering sein für farblose Gläser, z. B. für Spiegelglas nur 0,02 %. Solches Sulfat wird erhalten aus möglichst eisenarmem Kochsalz besonders in bleiernen Pfannen; während Eisenpfannensulfat etwa 0,07—0,13 % Eisen enthält, schwankt der Gehalt bei Bleipfannensulfat von 0,01—0,03 %; gerade das Hargreaves-Sulfat ist sehr eisenarm.

Unlöslicher Rückstand kann bis zu 1 % vorhanden sein und besteht aus Tonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia; diese Stoffe, wie z. B. schwefelsaurer Kalk, sollen nur in möglichst geringer Menge zu finden sein, weil sie gallebildend wirken.

Feuchtigkeit: Frisch hergestelltes Sulfat enthält zwar nur einige Zehntelprozent Wasser, allein bei längerer Lagerung, besonders an feuchter Luft, kann es mehrere Prozent Wasser anziehen, wobei es hart und klumpig wird.

Analysen einiger Sulfate:

Bestandteile	Sulfat aus Kochsalz + Schwefelsäure	Sulfat aus der Kaliindustrie	
		Prima	Sekunda
Na ₂ SO ₄	96,5	97,0	94,0
NaCl	0,7	1,6	2,5
H ₂ SO ₄	1,2	—	—
CaSO ₄	0,2	1,1	1,1
MgSO ₄	0,4	—	—
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,1	—	—
FeSO ₄	0,3	—	—
Fe ₂ O ₃	—	0,04	0,07
Unlösliches	0,2	0,3	2,2
Feuchtigkeit	0,1	—	—

Chemische Untersuchung. Handelt es sich um einfache Proben zum Gebrauch in der Fabrik, so kann man, wie bei der Soda z. B., in 100 g durch schwaches Erhitzen den Feuchtigkeitsgehalt feststellen, da einerseits das kristallisierte Glaubersalz mit fast 60 % Wasser vorkommt, andererseits das kalzierte Sulfat bei feuchter Lagerung Wasser anzieht, besonders auf der Oberfläche großer Haufen; so fand Verfasser in einer Probe aus der Mitte eines Glaubersalzhaufens nur 1,5 % Feuchtigkeit, dagegen hatten sehr harte, zusammengebackene Knollen aus der obersten Schicht 4 % Wasser. Ferner kann man in 100 g den in Wasser unlöslichen Rückstand bestimmen, dann mit Silberlösung auf Kochsalz, mit den bekannten Reaktionen auf Eisen prüfen und hier, wie bei der Soda, verschiedene Glaubersalzliefereien durch die Niederschlagsmengen mit Silberlösung und die Farbstärke mit Blutlaugensalz oder Rhodankalium auf ihren Gehalt an Kochsalz oder Eisen annähernd prüfen.

Zur Unterscheidung der einzelnen Sulfate können folgende Reaktionen dienen:

Kristallisiertes Glaubersalz kommt meistens in größeren Kristallen vor, außerdem ergibt die Wasserbestimmung etwa 60 % Verlust. Bisulfat entwickelt beim Erhitzen zuerst Wasserdampf, dann das stechend riechende SO₃-Gas; da hierdurch ein bedeutender Gewichts-

verlust eintritt, so kann man durch eine Glühprobe auch den Prozentgehalt annähernd feststellen; andererseits ergibt eine vergleichende SO_3 -Prüfung durch Messung der Niederschlagsmenge von der Bariumchloridfällung in etwa 5—10 g auch einen Anhaltspunkt zur Beurteilung. — Chromhaltiges Sulfat erkennt man schon an der gelblichen Farbe, in Wasser ist es mit gelber Farbe löslich, wonach man dann noch die bekannten Reaktionen auf Chrom ausführen kann.

Die vollständige Analyse des Sulfats kann folgendermaßen ausgeführt werden:

Natriumsulfat. Man löst 1 g Substanz in Wasser, fällt Eisen und Tonerde mit Ammoniak, Kalk mit Ammoniumoxalat und filtriert zusammen samt dem unlöslichen Rückstand ab; das Filtrat wird mit etwas Schwefelsäure zur Trockne verdampft und dann durch gelindes Glühen in bekannter Weise das gesamte Natrium nebst etwa vorhandenem Magnesium als Sulfat bestimmt. Von dem gefundenen Gewicht muß dann abgezogen werden: das in Sulfat ungerechnete Chlornatrium $1 \text{ NaCl} = 1,2136 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ oder 1 cem $\frac{n}{10}$ -Ag-Lösung $= 0,00177 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$; ferner die Magnesia $1 \text{ MgO} = 3,00 \text{ MgSO}_4$; erst der Rest entspricht dem wirklich vorhandenen Na_2SO_4 .

Indirekte, annähernd genaue Schnellmethode (nach Post): Man bestimmt den unlöslichen Rückstand, fällt im Filtrat, wie vorher Eisen, Tonerde und Kalk, glüht und wägt und multipliziert mit 2,5 = Sulfate. Die Differenz wird als Sulfat angenommen, nach Abzug von freier Säure, Chlorid und Rückstand, ohne Berücksichtigung der Magnesia.

Andererseits kann man annähernd die Menge des Natriumsulfates auch so erfahren, daß man das SO_3 in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung als BaSO_4 bestimmt und auf Na_2SO_4 umrechnet; freilich muß auf meist vorhandene freie SO_3 Rücksicht genommen werden.

Freie Säure. Man löst 20 g Sulfat in 250 cem Wasser; 50 cem hiervon titriert man mit Methylorange als Indikator und $\frac{n}{1}$ -NaOH oder KOH, 1 cem = 1 % SO_3 ; einfacher und richtiger ist es, ohne Indikator bis zur bleibenden schwachen Trübung zu titrieren, wobei der durch Eisen- und Tonerdesalze verursachte Fehler vermieden wird.

Chlornatrium. 50 cem obiger Lösung werden mit der vorigen sauer neutralisiert und dann unter Zusatz von Kaliumchromat

als Indikator mit $\frac{n}{10}$ -AgNO₃-Lösung titriert; 1 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃ = 0,146 % NaCl. — Andererseits kann der Gehalt an Kochsalz in einer eigenen Salpetersäurelösung mit AgNO₃ gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Eisen. Es wird, wie bei der Soda, mit Permanganat bestimmt in 10—50 g Sulfat. Nach Lunge werden 10 g einfach in Wasser gelöst und nach der Reduktion unmittelbar titriert. Nach Post ist dies nicht zu empfehlen, sondern es werden 50 g in heißem Wasser gelöst, etwas Salpetersäure zugesetzt, das Eisen mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und erst diese Lösung nach der Reduktion titriert. — Sehr vorteilhaft ist auch die kolorimetrische Eisenbestimmung (siehe Soda).

Besondere Sorgfalt erfordert die Eisenbestimmung bei Sulfat von Rückständen der Salpetersäurefabrikation; dieses kann, wie schon erwähnt, kleine Splitterchen von Eisenoxyduloxyd enthalten, die sich nicht in verdünnter Schwefelsäure lösen, wodurch die ganze Probe zu niedrig ausfällt. Hier muß man den Rückstand mit Salzsäure erhitzen und dann mit Schwefelsäure abrauchen, ehe man die Reduktion und Titration vornimmt.

Der unlösliche Rückstand wird wie gewöhnlich in etwa 10 bis 50 g Sulfat bestimmt; er darf keine groben Körner enthalten (siehe Pottasche).

Tonerde, Kalk, Magnesia. 10 g werden in Salzsäure gelöst, dann mit Ammoniak die Gesamtmenge von Tonerde + Eisenoxyd bestimmt; die reine Tonerde ergibt sich nach Abzug des vorher ermittelten Eisens. Im Filtrat wird zuerst der Kalk, dann die Magnesia nach den gewöhnlichen Methoden festgestellt; die drei Bestandteile werden als Sulfate in die Analyse eingerechnet.

Feuchtigkeit. Man erwärmt etwa 10—50 g auf höchstens 300°; bei stärkerem Erhitzen würde man den Glühverlust bestimmen, worin auch freie Säure, sowie die Verunreinigungen mitbegriffen wären.

Bemerkung. Für die genaue Bewertung eines Sulfates für die Glasindustrie ist diese vollständige Analyse nötig. Für fortlaufende Kontrollen kann man aber nach Meinung des Verfassers im allgemeinen folgendermaßen verfahren: Man löst eine Probe von 10 g in Wasser auf und füllt, ohne das Unlösliche abzufiltrieren, mit Ammoniak und Ammoniumoxalat; der gesamte Niederschlag wird dann filtriert, gegläht und gewogen, er gibt (ohne Magnesia) das gesamte „Nichtnatron“ an, wenn man noch den Glühverlust bestimmt; zu diesem Zwecke werden die obigen 10 g vor

der Auflösung gelinde gegläht, so daß freie Säure und Feuchtigkeit entweicht (besser nimmt man eine eigene Probe von 10 g, weil durch das Glühen der Rückstand schwerer löslich wird). Der Rest nach Abzug von „Nichtnatron“ und Glühverlust ergibt dann den Gehalt an Natriumsulfat einschließlich Chlornatrium, welches man gegebenenfalls bei größeren Mengen noch eigens bestimmt. Für farblose Gläser müßte der Eisengehalt noch gesondert ermittelt werden.

2. Kalihaltige Rohstoffe.

In erster Linie kommen die verschiedenen Sorten von Pottasche in Betracht; Kaliumsulfat und Chlorkalium werden selten verwendet. Über Kalisalpeter siehe am Schluß dieses Abschnittes.

Pottasche.

Die Pottasche ist kohlen-saures Kalium (Kaliumkarbonat), K_2CO_3 , Molekulargewicht 138,3; sie besteht aus 68,2 % Kali und 31,8 % Kohlensäure. In der Glasindustrie werden alle Sorten von Pottasche verwendet, welche man nach ihrer Herkunft unterscheiden kann:

Holzpottasche, aus Holzasche gewonnen, heutzutage allerdings nur mehr selten im Gebrauch;

Melasse- oder Schlempekohlen-Pottasche, ein Abfallprodukt der Rübenzuckerfabrikation;

Wollschweiß-Pottasche, aus den Rückständen der Wollwäschereien;

Sulfatpottasche, nach dem Leblanc-Verfahren aus Kaliumsulfat gewonnen;

Mineral- oder Magnesiapottasche, nach dem Magnesiaverfahren aus Staßfurter Mineralien hergestellt;

Kristall- oder Hydratpottasche, meist auch Staßfurter Pottasche, mit $1\frac{1}{2}$ oder 2 Mol $H_2O = 17,4$ oder $20,7\%$.

Analysen verschiedener Pottaschen.

Bestandteile	Holzpottasche %	Melassepottasche %		Mineralpottasche von Staßfurt %		Hydratpottasche von Staßfurt %
		II	I	I	II	
K_2CO_3 . . .	40—75	54	83	99,15	97,10	83,21
K_2SO_4 . . .	30—15	3	1	0,02	0,04	0,03
KCl . . .	10—1	19	2	0,06	0,36	0,28
Na_2CO_3 . . .	6—3	20	11	0,05	0,01	0,04
Feuchtigkeit	10—4	3	3	0,40	2,40	16,14
Unlösliches	4—2	1	—	—	—	0,0023
Fe_2O_3 . . .	—	—	—	—	0,017	0,0008
Al_2O_3 . . .	—	—	—	—	0,021	—
CaO . . .	—	—	—	—	0,006	—
SiO_2 . . .	—	—	—	—	0,016	—

Bewertung der Pottasche. Die Pottasche ist eine krümelige, weiße Salzmasse von stark laugenartigem, aber wenig ätzendem Geschmack; die Hydratpottasche bildet farblose Kristallblättchen. Bezüglich der chemischen Zusammensetzung kann die Pottasche ähnliche Bestandteile und Verunreinigungen zeigen wie die Soda (siehe Analysen), welche sich auch bei der Schmelze entsprechend verhalten: Chlorkalium ist ein nutzloser Ballast, der verdampft, sonst nicht schädlich; dagegen gibt Kaliumsulfat Veranlassung zur Bildung von Glasgalle, soll also in möglichst geringen Mengen vorhanden sein; besonders zu beachten ist der hohe Gehalt an Natriumverbindungen bei der Melassepottasche, während die Mineralpottasche hiervon meist frei ist. Erwähnt sei, daß nach des Verfassers Untersuchungen die Melassepottasche meist etwas Phosphat enthält, z. B. 1,5 % Kaliumphosphat, das aber nicht schädlich ist; auch kann manchmal Sulfid und Sulfit vorhanden sein. Für Kristallglas wird natürlich möglichst wenig Eisen verlangt. Außer bei der Hydratpottasche ist der Feuchtigkeitsgehalt je nach der Lagerung sehr schwankend.

Einfache, technische Prüfungsmethoden. Zunächst kann eine Feststellung des Wassergehaltes nötig sein, da einerseits die Pottasche sehr leicht und viel Wasser anzieht, andererseits die Hydratpottasche viel Wasser enthält; hierzu werden 100 g gelinde erhitzt. Man darf aber nicht etwa ein feines Pulver absieben, sondern muß eine Durchschnittsprobe nehmen, da gerade die zusammengebackenen Knollen mehr Feuchtigkeit enthalten. Nach einer Prüfung des Verf. hatte ein von der gleichen Pottasche abgeseihtes feines Pulver 5,8 %, eine zusammengebackene Masse 21,5 % Wasser.

Ebenso kann man in einfacher Weise den in Wasser oder Säuren unlöslichen Rückstand bestimmen. Verf. hat einmal 10 kg einer Pottasche durch Auflösen in Wasser geprüft und darin nur 11,3 g = 0,113 % Rückstand gefunden, wovon noch etwa die Hälfte in Salzsäure löslich war. Wichtig für die Glasschmelze ist die Beschaffenheit des Rückstandes, ob nicht grobe Schamottestücke vorhanden sind, die Anlaß zu steinigem und schlierigem Glas geben.

Endlich kann man, wie bei den anderen Alkalien, den Gehalt an Chlor und Schwefelsäure durch Vergleich der Niederschlagsmengen, das Eisen durch Farbreaktionen annähernd bestimmen; auch hier ist zu beachten, daß ein großer Teil des Eisens oft im Rückstande verbleibt.

Vollständige Analyse der Pottasche. Zur ständigen Überwachung wird (wie bei der Soda) alkalimetrisch der Titer

festgestellt; hierzu werden 3,45 g Pottasche abgewogen, mit $\frac{n}{1}$ -HCl oder H_2SO_4 titriert; je 1 cem = 2 % „Pottasche“. Über den Wert des hiermit festgestellten Prozentgehaltes gelten dieselben Bemerkungen wie bei der Soda.

Für eine gesonderte Eisenbestimmung zur fortwährende Kontrolle bei Verwendung der Pottasche für Kristallglas, optische Glas usw. wird genau so verfahren, wie bei Soda und Sulfat angegeben.

Bei einer vollständigen Analyse handelt es sich zunächst darum eine möglichst gute Durchschnittsprobe zu nehmen, dann qualitativ festzustellen, welche Bestandteile etwa fehlen, was meist für K_2S und K_2SO_3 , oft auch für Phosphat zutrifft.

Die quantitative Untersuchung wird dann folgendermaßen ausgeführt:

Feuchtigkeit. 10 g werden bei reineren Sorten im Platintiegel schwach gegläht, bei unreinen Sorten nur bei 120—130° getrocknet, weil sonst z. B. K_2SO_3 leicht oxydiert.

Unlöslicher Rückstand. 10 g werden in heißem Wasser gelöst, der Rückstand auf ein bei 130—140° getrocknetes und tarierteres Filter gebracht, gut ausgewaschen, bei gleicher Temperatur getrocknet und gewogen; wird dieser Rückstand verascht und wieder gewogen, so kann man die organischen Bestandteile, vor allem Kohle, die in mancher Pottasche vorkommt, berechnen. Sonst wird der Rückstand unmittelbar gegläht und gewogen.

Zu den weiteren Untersuchungen wird entweder das Filtrat vom unlöslichen Rückstand nach der Auffüllung auf 500 cem verwendet, oder es werden besondere Proben abgewogen.

Alkalimetrische Bestimmung (Gesamt- K_2CO_3). 50 cem des Filtrates oder 1 g Pottasche werden mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure angesäuert, zur Entfernung der Kohlensäure einige Minuten gekocht und dann der Überschuß an Schwefelsäure mit $\frac{n}{2}$ -Kalilauge und Phenolphthalein zurückgemessen; 1 cem = 0,0345 K_2CO_3 . Weniger genau titriert man unmittelbar mit $\frac{n}{2}$ -Säure und Methylorange.

Chlorkallium. 50 cem oder 1 g, bei geringeren Mengen auch 5 g Substanz werden mit Salpetersäure fast neutralisiert, dann wie gewöhnlich mit $\frac{n}{10}$ -Ag-Lösung titriert. Über die Ausführung

bei Anwesenheit von Schwefelverbindungen siehe Post. Das Chlor kann auch gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Kaliumsulfat. 50 cem oder etwa 2 g, bei kleineren Mengen, z. B. in Magnesiapottasche (eine eigene Probe von 50 g), werden mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und dann unter Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaßregeln das SO_4 als BaSO_4 bestimmt; der Faktor zur Umrechnung in K_2SO_4 ist 0,7468.

Schwefelkalium und schwefligsaures Kalium sind in reineren Pottaschen nicht vorhanden; ihre Bestimmung siehe bei Post und Lunge.

Ätzkali, für dessen Anwesenheit das gleiche gilt wie vorher, wird wie bei Soda bestimmt.

Kaliumsilikat. 5—20 g werden mit Salzsäure gesättigt, zur Trockne verdampft, der Rückstand wie gewöhnlich mit verdünnter HCl aufgenommen, filtriert und bestimmt als SiO_2 , aber als K-Verbindung berechnet.

Kaliumphosphat. 5 g werden in Salpetersäure gelöst, filtriert und im Filtrat in bekannter Weise mit Ammoniummolybdat und Magnesiummischung die Phosphorsäure bestimmt.

Gesamtkalium und -Kaliumkarbonat. Bei unreinen Pottaschesorten wird zunächst das gesamte Kalium bestimmt. Aus 50 cem des Filtrates vom unlöslichen Rückstand wird zuerst die Schwefelsäure ausgefällt und auf 250 cem aufgefüllt; nach dem Absitzen verwendet man 50 cem = 0,2 g zur Kalibestimmung nach der Perchloratmethode (siehe Treadwell, Quantitative Analyse). Der gefundene Kaligehalt wird als Gesamt- K_2CO_3 berechnet. Hiervon wird die den anderen Kalisalzen (KCl , K_2SO_4 , K_2SiO_3 , K_2PO_4 , KOH) entsprechende Menge K_2CO_3 abgezogen und der Rest als wirklich vorhandenes Kaliumkarbonat angegeben. — Bei den reinen Pottaschesorten bestimmt man zuerst in 20 g nach der Röttger-Prechtschen Alkoholmethode die Summe der Chloralkalien und

titriert dann mit $\frac{11}{10}$ -Silberlösung; daraus läßt sich der Gehalt an KCl und NaCl berechnen. Man kann auch andere der bekannten Differenzmethoden anwenden. Zieht man jetzt von dem durch Titration gefundenen Gesamtkaliumkarbonat die dem Natriumkarbonat und Kaliumsilikat, wie auch etwa Ätzkali entsprechenden Mengen K_2CO_3 ab, so ist der Rest das wirklich vorhandene Kaliumkarbonat.

Gesamtalkalisalze und Natriumkarbonat. Bei unreinen Pottaschen dampft man 50 cem des Filtrates vom unlöslichen Rückstand in einem gewogenen Schälchen zur Trockne, glüht und wägt;

so findet man den Gesamtgehalt an Alkalisalzen: KCl , K_2SO_4 , K_2SiO_3 , K_3PO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 . Zieht man hiervon die einzelnen Werte dieser Salze ab, so ergibt sich der Wert für Na_2CO_3 . — Bei reinen Pottaschen bestimmt man das Na_2CO_3 , wie oben angegeben, nach einer der Differenzmethoden.

Berechnung der Analyse, insbesondere für die Glasindustrie. Wie schon aus den bisherigen Einzelangaben hervorgeht, wird die vorhandene Schwefelsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, OH-Gruppe usw. an Kalium gebunden berechnet, dagegen vorhandenes Natron als Natriumkarbonat. Die dem gefundenen Natriumkarbonat und Kaliumsilikat entsprechende Menge Kaliumkarbonat wird von der Gesamtalkalinität abgezogen und der Rest als Kaliumkarbonat in Rechnung gestellt.

Im Handel wird vielfach die alkalimetrische Grädigkeit oder gar der gesamte Alkalisalzgehalt als Prozentgehalt einer Pottasche angegeben. Bei der Beurteilung einer Pottascheanalyse haben diese Angaben oft wenig Wert; denn die Güte einer Pottasche für die Glasschmelze ist abhängig von einem möglichst hohen Gehalt an Kaliumkarbonat, wobei aber auch das als Silikat und Phosphat vorhandene Kali mit ins Glas eingeht; dagegen soll die Pottasche aus schon festgestellten Gründen möglichst wenig Chlorkalium und Kaliumsulfat enthalten, weil ersteres völlig, letzteres wenigstens teilweise wertlos oder gar schädlich ist. Ein Gehalt an Natriumkarbonat ist im allgemeinen, außer für reine Kaligläser, nicht schädlich, bisweilen sogar erwünscht.

Hieraus folgt, daß man den Prozentgehalt einer Pottasche für die Glasschmelzerei eigentlich am besten nach der Menge des wirklich vorhandenen Kali (K_2O) oder auch Natron (Na_2O) mit Ausschluß der Sulfate und Chloride angeben müßte. Jedenfalls ist für die Einrechnung einer Pottasche in den Glassatz nur eine Gesamtanalyse von Wert, nicht bloß ihre alkalimetrisch bestimmte Grädigkeit.

Ersatzstoffe für Pottasche.

Als solche wurden schon kohlen-saurer Baryt oder Wasserglas in Mischung mit anderen Alkalien angeboten, worauf aufmerksam gemacht sei.

3. Kalkhaltige Rohstoffe.

Selten wird heutzutage mehr gebrannter Kalk verwendet, meist der kohlen-sauré Kalk. — Über Phosphat und phosphorsaurén Kalk siehe bei Weißtrübungsmitteln.

Kalk.

Gebrannter und an der Luft durch Wasseraufnahme zerfallener Kalk ist Kalkhydrat: $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, besteht theoretisch aus 75,7 CaO und 24,3 H_2O ; praktisch enthält er meist mehr Wasser und etwas Kohlensäure. Bei Verwendung dieses Kalkes ist es vor allem wichtig, den Gehalt an den bei der Glasschmelze flüchtigen Stoffen, besonders H_2O und CO_2 , öfters zu bestimmen, da er sehr wechselt. Für eine rohe Probe glüht man 100 oder 1000 g scharf und bestimmt so den Glühverlust; im Laboratorium wägt man etwa 1 g genau ab und erhitzt scharf im Platintiegel, wodurch man den Prozentgehalt an Kalziumoxyd und flüchtigen Stoffen erhält. Für eine vollständige Prüfung des gebrannten Kalkes auf Nebenbestandteile und Verunreinigungen müßten dieselben Untersuchungen gemacht werden wie beim kohlensauren Kalk.

Kohlensaurer Kalk (Kalziumkarbonat), CaCO_3 , Molekulargewicht 100, besteht aus 56 % Kalziumoxyd und 44 % Kohlensäure. Verwendet werden in der Glasindustrie die natürlichen Kalke, wie Kalkspat, Marmor, Kalkstein, Kreide, dann aber auch Dolomit und Mergel.

Bewertung des Kalkes. Er soll weich sein, damit er sich fein mahlen läßt; in der Farbe im allgemeinen weiß, doch kann auch mißfarbiger Kalk für die Glasschmelze sehr brauchbar sein, wenn die Färbung nicht von Eisenoxyd, sondern von organischen Stoffen (Bitumen) herrührt (siehe „Einfache Vorprobe“). Dann soll er möglichst reich an eigentlichem Kalziumkarbonat sein. Als Nebenbestandteile und Verunreinigungen enthält der Kalk: Kieselerde, (Sand, kieselaurer Kalk), Tonerde, Magnesia; in kleinen Mengen sind diese Stoffe nicht schädlich, erst in größerer Menge, wie bei Dolomit und Mergel, machen sie das Glas schwerer schmelzbar; ein größerer Gehalt an Kieselerde müßte beim Sand abgezogen werden.

Eisen- und Manganoxyd sind für farblose Gläser sehr unerwünscht; besonders das Eisen, während ein kleiner Mangangehalt weniger schädlich ist, da man ja Mangan als Braunstein zur Entfärbung benutzt; andererseits ist für weniger reine Gläser ein kleiner Gehalt an diesen Stoffen gleichgültig, für viele farbige Gläser sogar willkommen. Zuweilen kann ein Kalk auch Baryt enthalten, was nur günstig wäre, ferner Gips, der Glasgalle bildet, Schwefelkies, der Mißfärbungen veranlaßt, fluß- und phosphorsauren Kalk, die in kleinen Mengen meist nicht schädlich wären, Alkalien, die im Glassatz zu berücksichtigen sind.

Analysen von Kalk.

Lecrenier gibt folgende genaue Analyse eines in der Glasindustrie verwendeten sehr reinen Kalksteins:

Kohlensaurer Kalk	98,9481 %
schwefelsaurer Kalk	0,0246 „
phosphorsaurer Kalk	0,0072 „
kohlensaure Magnesia	0,6420 „
kohlensaures Mangan	0,0111 „
Tonerde	0,0030 „
organische Stoffe	0,0312 „
unlöslicher Rückstand (mit 0,0077 Fe ₂ O ₃)	0,1264 „
Wasser	0,2000 „
	100,0000 %
Eisenoxyd insgesamt	0,0141 „

Solche genaue Analysen sind aber im allgemeinen für die Glastechnik zwecklos; es genügt die annähernde Bestimmung der Hauptbestandteile, wie sie in folgenden Analysen zum Ausdruck kommt.

Ein als außergewöhnlich rein bezeichneter Kalkspat zeigte folgende Zusammensetzung: 56,24 % Kalziumoxyd (CaO), 43,40 % Glühverlust (CO₂), 0,27 % säureunlöslicher Rückstand, 0,02 % Eisenoxyd (Fe₂O₃); sonstige Verunreinigungen waren nicht vorhanden:

Auch der Äscherkalk der Seifenfabriken kann als Schmelzmaterial dienen; nach R. Dralle hatte ein solcher Seifenkalk folgende Zusammensetzung: 45,6 % CaO, 23,7 % H₂O, 25,4 % CO₂, 0,6 % MgO, 2,6 % Al₂O₃, 0,3 % Fe₂O₃, 2,0 % SiO₂.

Eine einfache Analyse eines viel Sand enthaltenden Kalkes, die aber im allgemeinen für die Beurteilung genügt, ist: 39,20 % Ätzkalk (CaO), entsprechend 70 % kohlensaurem Kalk (CaCO₃), 29,00 % unlöslicher Rückstand, fast nur Sand, 0,19 % Eisenoxyd.

Die Zusammensetzung einiger Kalkmergel ist (nach R. Dralle):

Herkunft	CaO	MgO	CO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Lüneburg . . .	22,7	15,1	32,3	7,1	3,6	19,6
Hameln . . .	28,2	11,5	40,4	9,1	2,2	8,7
Tölz . . .	34,9	5,7	33,5	3,8	1,6	12,9
Miesburg . . .	49,8	Spur	39,6	2,5	0,5	6,5

Chemische Untersuchung.

a) Einfache Vorproben. Zunächst sei erwähnt, daß man reinen Kalk von dolomitischem, viel Magnesia enthaltendem Kalk folgendermaßen unterscheiden kann: Ersterer wird von verdünnter Salzsäure, ja sogar von Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht gelöst; letzterer wird von Salzsäure erst beim Erwärmen angegriffen und langsam zersetzt.

Die Prüfung auf in Salzsäure unlöslichen Rückstand, auf Eisen und Mangan, auf schwefelsaure Salze usw. erfolgt wie gewöhnlich; natürlich kann auch hier der Eisengehalt verschiedener Kalksorten oder einzelner Lieferungen durch die bekannten Proben (siehe bei Soda) fortwährend überwacht werden.

Wichtig ist es, den Kalk nicht bloß nach seinem Aussehen zu beurteilen. Wie Verf. beispielsweise fand, kann ein guter Kalk ziemlich stark gelbbraun gefärbt sein, wonach man auf einen hohen Eisengehalt schließen und den Kalk für die Kristallglasfabrikation für untauglich erklären möchte. Allein bei einer Brennprobe wurde der Kalk rein weiß, durch die gewöhnlichen Reaktionen wurde auch nur wenig Eisen angezeigt; eine Schmelzprobe ergibt sehr reines Glas, und tatsächlich wurde auch in der Praxis sehr schönes Kristallglas erhalten. Die Mißfärbung wird eben nicht durch Eisen verursacht, sondern von organischen, kohligten Beimengungen (Bitumen). Dies zeigt sich bei der Brennprobe, wo sich brenzliche Gase entwickeln, der Rückstand aber rein weiß wird; ferner beim Lösen in Salzsäure, wobei auch übelriechende Gase (wie von Karbid) entweichen, unter Hinterlassung eines braunschwarzen, kohligten Rückstandes.

b) Vollständige Analyse. Bei reinen Kalksorten für die Weißglasfabrikation genügt es, den Eisengehalt zu prüfen; zu diesem Zwecke werden 5 - 10 g Substanz in Salzsäure gelöst — das Eisen in einem etwaigen Rückstande muß natürlich auch berücksichtigt werden (siehe Flußmittel) —, das Eisen wird mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und dann mit Permanganat titriert. Auch kann man sich gerade für kleine Eisensmengen der kolorimetrischen Methode bedienen.

Der Kalkgehalt selbst kann in vielen Fällen durch eine Kohlensäurebestimmung mittelbar geprüft werden; diese wird gewichtsanalytisch, maßanalytisch oder volumetrisch ausgeführt werden und zugleich auch zur Kontrolle der nachfolgenden Gesamtanalyse dienen; gewöhnlich wird die gewichtsanalytische Glühprobe oder die titrimetrische Bestimmung angewendet.

1. Gewichtsanalytisch. Diese Bestimmung wird am einfachsten „auf trockenem Wege“ folgendermaßen ausgeführt: Enthält der betreffende Kalkstein keine anderen flüchtigen Bestandteile (Wasser, organische Stoffe), so erhitzt man etwa 1 g in einem Platintiegel bis zu bleibendem Gewicht. Die Differenz gibt den Gehalt an Kohlensäure oder, bei reinem Kalk, auch an CaO an. Enthält der Kalk auch Wasser, so muß man dieses eigens bestimmen (siehe später) und von dem Gesamtglühverlust abziehen.

Auf „nassem Wege“ wird die Kohlensäurebestimmung folgendermaßen ausgeführt: Der gewogene Kalkstein wird in einen mit Säure beschickten Apparat gebracht, jedoch so, daß die Säure anfangs nicht mit dem Stoff in Berührung kommt. Man wägt nun den ganzen Apparat und bringt erst dann beide Stoffe zusammen, worauf die Kohlensäure entweicht. Durch Wägung des Apparates nach der Zersetzung und durch Abzug dieses Wertes von dem Gewichte vor der Zersetzung erhält man das Gewicht der Kohlensäure.

Für diese Bestimmungsweise gibt es eine Reihe von Apparaten; genannt sei z. B. der Fresenius-Willsche Apparat, wie er sich in den meisten analytischen Lehrbüchern (beispielsweise von Miller-Kiliani) näher beschrieben findet; er arbeitet zwar nicht besonders genau, kann aber doch empfohlen werden, um so mehr, als man mit ihm auch eine Braunsteinbestimmung ausführen kann; der Bunsensche Apparat, der bei „Treadwell“ genau dargestellt ist; eine einfache Ausführung ist von Berdel angegeben; der Geißlersche Apparat, ebenfalls von Berdel beschrieben.

Man kann auch die Kohlensäure unmittelbar gewichtsanalytisch bestimmen, indem man sie in Kali- oder Natronkalk-Apparaten absorbiert; über die Ausführung dieser Methoden siehe bei Treadwell.

2. Maßanalytisch. Nach Post erfolgt die Bestimmung in der Weise, daß man die Stoffprobe mit einer überschüssigen Menge $\frac{n}{1}$ -HCl versetzt und hierauf mit einer $\frac{n}{1}$ -, besser $\frac{n}{2}$ -Alkalilösung zurücktitiert, meist mit Phenolphthalein als Indikator.

Nach Lunge versetzt man 1 g mit 25 ccm $\frac{n}{1}$ -HCl, unter Verwendung von Cochenillelösung als Indikator, und titriert mit $\frac{n}{2}$ -Ammoniaklösung oder $\frac{n}{2}$ -Na OH zurück (vorher kurz aufkochen); die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$ -HCl mit 5 multipliziert ergeben den Gehalt an kohlensaurem Kalk.

Sind in einem Kalkstein größere oder schwankende Mengen von Magnesia vorhanden, so kann man die titrimetrische Kalk- und Magnesiabestimmung nebeneinander ausführen; das Verfahren wird von Lunge sehr genau beschrieben. Nach Versuchen des Tonindustrie-Laboratoriums (siehe Post) ist es für reinere Stoffe recht gut brauchbar, weniger genau bei mergelartigen Kalken. — Jedenfalls ist das Verfahren für die Glasindustrie wertvoll für eine rasche, wenn auch nicht genauere Magnesiabestimmung in Kalken.

3. Volumetrisch. Bei diesem Verfahren wird der Gehalt an Kohlensäure nach ihrem Austreiben aus dem Kalk in besonderen Apparaten dem Volumen nach gemessen, sog. Kalzimeter. Als solche können empfohlen werden: der Apparat von Baur-Cramer, der Apparat von Dietrich-Frühling, der Gasraummesser Sanders. Diese Apparate samt Ausführung der Analyse finden sich bei Post und Lunge genau beschrieben.

Wichtig für die Wertbestimmung eines Kalkes zum Gebrauch in der Glasindustrie ist, wenn es sich um den Magnesiagehalt handelt, folgende Bemerkung von Lunge: Während bei der volumetrischen Bestimmung kleinere Mengen von kohlensaurer Magnesia nicht unterschieden werden können, lassen sich größere Mengen, schon über $4-5 \frac{0}{100}$ $MgCO_3$, sofort mit Leichtigkeit am Apparat erkennen. Kohlensäure Magnesia entbindet nämlich bei der Zersetzung mittels Salzsäure ihre Kohlensäure weitaus schwerer und langsamer als kohlensaurer Kalk. Findet man also nach der sofortigen ersten Ablesung an der Meßröhre noch eine allmählich eintretende, weitere Vermehrung des Gasvolumens, so deutet dies mit unfehlbarer Sicherheit auf einen Gehalt von über $3 \frac{0}{100}$ Magnesia.

Die vollständige Gewichtsanalyse des Kalkes (nach Post).

Unlöslicher Rückstand, Tonerde und Eisenoxyd. Von der bei 110^0 getrockneten und fein zerriebenen Probe werden 2 g mit etwas Wasser und so viel Salzsäure versetzt, bis keine CO_2 -Entwicklung mehr stattfindet, dann kurz aufgeköcht, mit Wasser verdünnt, der unlösliche Rückstand abfiltriert, gegläht und gewogen.

Im Filtrat fällt man nach Zusatz von Ammoniumchlorid (besonders, wenn viel Magnesia vorhanden ist, um dessen Fällung zu verhindern) mit Ammoniak die Gesamtmenge von Tonerde + Eisenoxyd + löslicher Kieselsäure.

Ist eine genaue Eisenbestimmung nötig, so nimmt man hierzu eine eigene Probe (siehe oben) oder verfährt wie beim Ton (siehe weiter unten) und bestimmt das Eisen titrimetrisch oder kolorimetrisch.

Vielfach wird der unlösliche Rückstand gar nicht abfiltriert, sondern zusammen mit dem Ammoniakniederschlage bestimmt und als Silikatgesamtrückstand bezeichnet.

Kalk. Im Filtrat wird der Kalk, wie gewöhnlich, mit Ammoniumoxalat ausgefällt und dann als CaO bestimmt.

Magnesia. Im Filtrat wird die Magnesia, wie gewöhnlich, mit phosphorsaurem Natron ausgefällt und bestimmt.

In den meisten Fällen genügen die angeführten Bestimmungen. Ist aber ein Kalk reich an Kieselsäure und Tonerde, so daß er z. B. 10—15 % in Salzsäure unlösliche Bestandteile enthält, dann kann es für die Verwendung in der Glasindustrie wichtig sein, diese Bestandteile genau zu kennen, gegebenenfalls auch die gerade oft im Rückstand verbleibenden Alkalien festzustellen. In diesem Falle muß der Kalk ähnlich wie Ton aufgeschlossen werden, wozu aber meist ein scharfes Erhitzen ohne jeglichen Zusatz genügt, da der Kalk selbst aufschließend wirkt. Ton- oder sandreicher Mergel usw. müßte genau wie Ton behandelt werden (siehe Ton).

Mangan findet sich sehr häufig in Spuren, selten in größeren Mengen. In letzterem Falle zeigt eine Brennpote graue bis schwarze Farbe. Die quantitative Abscheidung und Bestimmung des Mangans müßte wie bei einer Glasanalyse ausgeführt werden (siehe diese).

Schwefelsäure (Gips). Der Bestimmung müßte zuerst eine Abscheidung der Kieselsäure in völlig unlöslichem Zustande vorausgehen, was durch Auflösen mit Salzsäure und gutes Eintrocknen in bekannter Weise erreicht wird (siehe Glasanalyse). Aus dem Filtrat der Kieselsäure fällt man die Schwefelsäure mit Bariumchloridlösung; der so erhaltene BaSO_4 -Niederschlag wird als Gips berechnet ($1 \text{ BaSO}_4 = 0,5832 \text{ CaSO}_4$ oder $0,7376 \text{ CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$).

Die Bestimmung des hygroskopischen Wassers, des Konstitutionswassers, der tonigen Bestandteile und der organischen Substanzen ist selten notwendig; Näheres darüber siehe bei Post.

Bewertung der Analysen für die Glasindustrie.

Hier ist vor allem maßgebend der Gehalt an Kalziumoxyd, so daß die unmittelbare gewichtsanalytische Bestimmung desselben nach Abscheidung des Gesamtsilikatrückstandes am wertvollsten ist. Dann wird für bessere Gläser Reinheit von Tonerde, Magnesia und Eisen verlangt, während z. B. für Flaschengläser diese Stoffe nicht schaden; aber oft werden sie auch ermittelt werden müssen, um den

ganzen Glassatz danach einzurichten. Daraus folgt, daß man einen allgemeinen Analysengang für Kalk im besonderen zu seiner Bewertung für die Glasindustrie nicht aufstellen kann, je nach dem Ausfall der qualitativen Proben und den verschiedenen Arten der Verwendung müssen die einzelnen Verfahren ausgewählt werden.

4. Baryt.

Es wird hauptsächlich kohlensaurer Baryt, BaCO_3 (Molekulargewicht 197,4) verwendet, bestehend aus 77,7 BaO und 22,3 CO_2 , entweder in Form von Witherit (natürlicher Baryt) oder als künstlich hergestellter, sog. gefällter, kohlensaurer Baryt.

Die chemische Untersuchung des Baryts, besonders des natürlichen Witherits, wird in ähnlicher Weise ausgeführt wie beim Kalk; er kann dieselben Nebenbestandteile und Verunreinigungen enthalten, außerdem ist in besonderen Fällen der Kalkgehalt festzustellen. Zur gewöhnlichen Probe genügt ein Auflösen in verdünnter Salz- oder Salpetersäure, wobei ein größerer unlöslicher Rückstand, etwa Bariumsulfat, leicht erkannt und quantitativ bestimmt werden kann. Um den Gehalt an Bariumoxyd oder reinem Bariumkarbonat, auf den es allein ankommt, zu prüfen, wird eine Probe von 1 g in schwefelsäurefreier Salzsäure aufgelöst, von einem unlöslichen Rückstand abfiltriert — letzterer gegebenenfalls bestimmt —, im Filtrate in bekannter Weise durch Fällung mit Schwefelsäure der Baryt als BaSO_4 bestimmt und auf BaCO_3 umgerechnet; ferner ist, wie beim Kalk, auf Eisen zu prüfen. Störend, d. h. gelblich färbend wirkt, auch ein Gehalt von BaS, wenn er über 1 % beträgt. Baryt mit mehr als 5 % Wassergehalt klumpt zusammen und mischt sich daher schlecht. Auf sonstige Nebenbestandteile braucht im allgemeinen nicht geprüft zu werden.

Dem Verf. kam jedoch in seiner Laboratoriumspraxis bei einem Gutachten der merkwürdige Fall vor, daß ein als reinster gefällter kohlensaurer Baryt bezeichnetes Material infolge eines kleinen Kobaltgehaltes optisches Glas blau färbte. Eine im verkehrsfüblichen Umfange vorgenommene Untersuchung des Baryts würde das Vorhandensein von Kobalt nicht ergeben haben; denn einerseits prüft man weder natürlichen, noch gefällten Baryt im allgemeinen auf Kobalt, weil letzterer in normaler Weise nicht vorhanden ist, sondern aus Unvorsichtigkeit hineingekommen sein muß; andererseits hätte eine gewöhnliche Vorprobe, indem man eine Probe in der farblosen Boraxglasperle erhitzt, nicht zur Erkennung des Kobalts geführt, da es in zu kleinen Mengen

vorhanden ist, um die Perle deutlich zu färben. Erst technische Proben, indem man einen Glassatz einerseits mit reinem, andererseits mit dem strittigen Baryt schmilzt, führen zum Ziel, da in letzterem Falle ein blaugefärbtes Glas erhalten wird. Endlich kann man das Kobalt durch eine genaue chemische Analyse nachweisen: Löst man z. B. 10 g in Salzsäure auf und versetzt die Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, so bekommt man einen schwarzen Niederschlag, erst dieser zeigt eine deutliche Blaufärbung der Boraxperle. Eine quantitative Analyse mit 100 g des Materials ergab 0,06 vom Tausend an Kobalt.

Andere barythaltige Stoffe. Hiervon kommen folgende möglicherweise in Betracht:

Schwefelsaurer Baryt (Schwerspat) (BaSO_4) kann statt kohlen-saurem Baryt dienen, obwohl die Schmelze verschiedene Schwierigkeiten bietet; die Untersuchung müßte nach dem Aufschluß mit Soda vorgenommen werden.

Kristallisierter Ätzbaryt: $\text{Ba(OH)}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ wurde vom Verf. als Soda- und Pottascheersatzmittel untersucht; eine Glühprobe ergab bei starker H_2O -Entwicklung 48,7 % Rückstand (hauptsächlich BaO), der theoretische Gehalt ist 48,6 % BaO , 51,4 % H_2O . Ueber den Wert dieses Präparates vgl. die Monographie.

Bariumsuperoxyd, BaO_2 , dient als Salpeterersatz, seine Untersuchung und Bewertung ist weiter unten angegeben (siehe Schluß dieses Abschnittes).

5. Bleioxyd.

Entweder wird das gelbe Bleioxyd, die Bleiglätte PbO (Molekulargewicht: 222,9) oder viel häufiger das rote Bleioxyd, Mennige, Minium Pb_3O_4 (Molekulargewicht: 684,7) verwendet; letztere enthält 97,7 PbO und 2,3 O , der beim Schmelzen frei wird. Es könnte auch einmal Bleiweiß, d. i. basisch-kohlensaures Blei, zur Verwendung und Untersuchung kommen.

Unterscheidung von Bleiglätte und Mennige. Meist sind beide Stoffe schon an ihrer oben angegebenen Farbe erkenntlich; andernfalls können sie chemisch folgendermaßen unterschieden werden: Die Bleiglätte ist in Salpeter- und Salzsäure vollständig löslich, in letzterem Falle ohne Chlorentwicklung, aber natürlich unter Abscheidung von Bleichlorid; die Mennige dagegen ist in Salpetersäure allein nur zu zwei Dritteln löslich, während ein Drittel als unlösliches schwarzes Bleisuperoxyd verbleibt; in Salzsäure ist sie löslich, aber unter Entwicklung von Chlor (Geruch!).

Auflösen von Mennige in Salpetersäure. Da für die Untersuchung der Mennige eine salpetersaure Lösung am besten geeignet ist, so wird entweder die Mennige vorher scharf geglüht, wodurch sie sich unter Abgabe von Sauerstoff in gewöhnliches Bleioxyd umwandelt und in Salpetersäure löslich wird, oder man erwärmt mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von ganz wenig Reduktionsmitteln, am besten Oxalsäure (auch Milchzucker, Rohrzucker), dann tritt auch vollständige Lösung ein.

Bewertung und Untersuchung der Bleioxyde. Die Bleioxyde können sehr rein sein, aber auch mannigfaltige Nebenbestandteile und Verunreinigungen enthalten; da sie in der Glasindustrie nur für sehr teure und meist farblose Gläser, wie Bleikristall und optisches Glas, verwendet werden, so werden an ihre Reinheit hohe Anforderungen gestellt. Als Verunreinigungen sind möglich: Sand und Ton — als grobe Verfälschung auch Ziegelmehl —, ferner Zinnoxid, schwefelsaures Blei und Baryt, bisweilen auch Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Antimonoxid; erstere sind sehr überflüssig, die schwefelsauren Salze stören den Schmelzbetrieb, letztere würden Trübungen oder Färbungen verursachen (doch für Überfangfarbgläser brauchbar). Insbesondere Bleiglätte enthält stets kleine, schwarze Schuppen von metallischem Blei, welche im Glas Schwarzfärbung verursachen.

Zur Untersuchung löst man eine Probe, gegebenenfalls nach scharfem Ausglühen oder unter Zusatz von Oxalsäure, in verdünnter Salpetersäure auf. Ein unlöslicher Rückstand zeigt, je nach seiner Farbe und Beschaffenheit, Sand, Ton, Ziegelmehl, Zinnoxid, Blei- oder Bariumsulfat an; er wird durch die gewöhnlichen Reaktionen, nötigenfalls nach Aufschluß mit Soda, noch weiter untersucht oder wenigstens zusammen bestimmt.

Das Filtrat vom Rückstand versetzt man mit Schwefelsäure in geringem Überschuß, wodurch das Blei als Sulfat ausgefällt wird; um bei einer quantitativen Analyse die Fällung vollständig zu machen, muß man bis zur Verjagung der Salpetersäure oder auch der überschüssigen Schwefelsäure abrauchen, da Bleisulfat in Säuren löslich ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser erhält man das Bleisulfat als weißen Niederschlag, bei einer quantitativen Analyse wird es in bekannter Weise bestimmt und auf PbO oder Pb_3O_4 umgerechnet.

Das Filtrat vom Bleisulfat wird bei einer qualitativen Untersuchung vor allem geprüft in einer Probe auf Kupfer, das sich mit überschüssigem Ammoniak durch tiefblaue Färbung anzeigt, in

einer anderen Probe auf Eisen, das sich mit Rhodankalium durch starke Rotfärbung zu erkennen gibt, in einer dritten Probe auf Mangan, wobei durch Erhitzen mit reinem Bleisuperoxyd und konzentrierter Salpetersäure Violettfärbung eintritt (Mennige kann unmittelbar durch Erhitzen mit Salpetersäure allein geprüft werden). — Bei einer quantitativen Analyse wird das Filtrat vom Bleisulfat zur weiteren Abscheidung und Bestimmung der vorgefundenen Verunreinigungen verwendet.

Handelt es sich im besonderen um den Nachweis und die Bestimmung von schwefelsauren Salzen, so kocht man eine Probe mit Sodalösung aus und filtriert ab; die Schwefelsäure findet und bestimmt man im Filtrat, während die Basen im Rückstand verbleiben.

Namentlich früher schätzte man ein möglichst an Sauerstoff reiches Bleioxyd, d. h. eine hochprozentige Mennige. Einen Anhaltspunkt hierfür gibt die Glühprobe, indem man z. B. 10 — 100 g Mennige scharf ausglüht und dann wieder wägt; den Gewichtsverlust — im höchsten Fall 2,3 % — kann man bei sonst reiner Mennige als Sauerstoff annehmen. — Zur genauen Bestimmung des Sauerstoffes oder des PbO_2 -Gehaltes der Mennige gibt Treadwell (Quantitative Analyse, S. 514) die Methode nach Lux an, wobei man die Mennige in Salpetersäure und Oxalsäure vom bestimmten Gehalt löst und die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat zurücktitriert.

6. Zinkoxyd.

Zur Einführung von Zinkoxyd in den Glassatz dient gewöhnlich das Zinkoxyd selbst, ZnO (Molekulargewicht: 81,4), das unter verschiedenen Bezeichnungen, „Zinkweiß“, „Schneeweiß“, „Kronenweiß“ usw. im Handel vorkommt, wobei diese Namen die geringere oder größere Reinheit andeuten sollen. Es könnte auch künstliches oder natürliches kohlen-saures Zink (Galmei) verwendet werden; hierbei wäre der Gehalt an Zinkoxyd, bei letzterem auch an Kieselerde zu bestimmen.

Reines Zinkoxyd muß in Säuren ohne Aufbrausen, d. h. ohne Kohlensäureentwicklung löslich sein (die technischen Marken enthalten jedoch stets etwas Kohlensäure; immerhin wäre aber ein absichtlicher Zusatz von Kreide oder Baryt möglich!). Hierbei darf kein Rückstand verbleiben, der auf Verunreinigungen hinweisen würde oder gar auf eine Verfälschung mit Schwerspat. Der in der sauren Lösung mit Natronlauge erhaltene Niederschlag muß

im Überschuß vollständig löslich sein; ferner muß die Lösung nach der Neutralisation mit Ammoniak auf Zusatz von Schwefelammonium einen rein weißen Niederschlag von Schwefelzink geben, eine schwarz gefärbte Fällung würde Verunreinigungen von Blei, Kupfer, Eisen usw. anzeigen, besonders Bleiweiß ist häufig als Verunreinigung enthalten. In diesem Falle wären noch besondere Proben auf Kupfer und Eisen, insbesondere auch Nickel und Kobalt anzustellen.

Die vollständige quantitative Wertbestimmung des Zinkoxyds wird nach Abscheidung der Nebenbestandteile und Verunreinigungen durchgeführt nach den gewöhnlichen Methoden. Sind keine anderen wesentlichen Verunreinigungen als ein Gehalt an Kohlensäure und Wasser vorhanden, so genügt es, in der Fabrik eine Probe von 100 g, im Laboratorium von 10 g auszuglühen und dann wieder zu wägen; das Gewicht des Rückstandes gibt dann annähernd den Gehalt an Zinkoxyd.

7. Borhaltige Stoffe.

Das Bor wird in folgenden Formen verwendet:

Wasserfreie Borsäure, Boraxglas, B_2O_3 (Molekulargewicht: 70), selten.

Wasserhaltige Borsäure (kristallinisches Borsäurehydrat):

$B_2O_3 \cdot 3H_2O = 54,8\% B_2O_3$ und $45,2\% H_2O$,
meist in Schuppen, aber auch gekörnt und pulverisiert.

Wasserfreier, gebrannter Borax:

$Na_2B_4O_7 = 30,8\% \text{ Natron}$ und $69,2\% \text{ Borsäure}$,
meist als Pulver.

Wasserhaltiger, kristallisierter Borax:

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = 16,2\% \text{ Natron}$, $36,6\% \text{ Borsäure}$
(i. S. $52,8\% \text{ wasserfreier Borax}$) und $47,2\% \text{ Wasser}$.

Es gibt auch noch einen Kristallborax mit weniger Wasser:

$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ oder $30,9\% \text{ Wasser}$
und dementsprechend $69,1\% \text{ Natriumborat}$.

Rohc Borsäure und natürliche Borate werden kaum verwendet.

Bestimmung des Wassergehaltes. Da also einerseits die borhaltigen Stoffe mit sehr verschiedenem Wassergehalt vorkommen können, andererseits die wasserfreien Präparate leicht sehr viel Wasser anziehen, so muß man für die Bewertung eines borhaltigen Rohstoffes und seine Einrechnung in den Glassatz in erster Linie den Wassergehalt bestimmen. Enthält eine kristallisierte Borsäure mehr als $45,2\% H_2O$, so hat sie dafür weniger an dem allein wertvollen Bortrioxyd. Besonders wichtig ist die Prüfung des

Wassergehaltes beim Einkauf und bei der Lagerung des wasserfreien Borax, weil letzterer, wenn nicht ganz luftdicht verschlossen, leicht sehr viel Wasser anzieht, was ja beim Schmelzen nur einen unnötigen Ballast und damit Geldverlust bedeutet; so konnte Verf. in als „wasserfrei“ bezeichneten Boraxsorten einmal etwa 25 %, einmal sogar etwa 45 % Wasser bestimmen. Auch gibt diese Prüfung darüber Aufschluß, ob man es mit dem Kristallborax von 47 % oder 31 % Wasser zu tun hat (ersterer kristallisiert prismatisch, letzterer oktaedrisch). Die Wasserbestimmung wird durch Erhitzen von 10—100 g ausgeführt.

Bewertung und Prüfung auf Verunreinigungen. Maßgebend ist allein ein möglichst hoher Gehalt an Bortrioxyd, dann die Abwesenheit von Verunreinigungen. Hiervon können enthalten sein: Tonerde, Kalk, Magnesia, Alkalien, in Form von kiesel-sauren, schwefelsauren und kohlen-sauren Salzen; als Verfälschung käme besonders ein Gehalt an Soda in Betracht, die an dem Aufbrausen beim Auflösen in Säuren erkannt würde. Sollten gar färbende Metalloxyde in wesentlichen Mengen vorhanden sein, so sind diese am einfachsten in der „Boraxglasprobe“ zu erkennen oder in einer kleinen Schmelzprobe, z. B. auf dem Platinblech.

Quantitative Analyse von Borsäure, Borax und natürlichen Boraten. Hierbei wird die Borsäure selbst meist indirekt bestimmt nach genauer und vollständiger Bestimmung der Nebenbestandteile; für genaue Analysen wird die Borsäure selbst bestimmt.

Die Untersuchung von Borsäurematerialien mit indirekter Bestimmung der Borsäure, unter Feststellung des Gehaltes an Nebenbestandteilen wird folgendermaßen ausgeführt: Im allgemeinen genügt es, den in Wasser unlöslichen Rückstand, sowie das hygroskopische Wasser durch zweistündiges Trocknen bei 50° und zwölfstündiges Stehen über konzentrierter Schwefelsäure zu bestimmen; die Differenz ergibt dann den Gehalt an wasserhaltiger Borsäure oder Borax. Gegebenenfalls kann man auch noch den eigentlichen Wassergehalt durch Glühen feststellen.

Zu einer vollständigen Analyse löst man eine Probe von 2—3 g in Wasser (oder auch Salpetersäure), filtriert und bestimmt den unlöslichen Rückstand; das Filtrat teilt man in zwei Teile und bestimmt hier, wie gewöhnlich, Chlor und Schwefelsäure; eine andere Probe verdampft man mit Flußsäure und Schwefelsäure, wobei sich die Borsäure verflüchtigt, nimmt mit Wasser und Salzsäure auf und untersucht hier sämtliche metallische Bestandteile,

beim Borax besonders auch das Natron; in einer dritten Probe bestimmt man die Feuchtigkeit, gegebenenfalls das Kristallwasser. So ergibt sich das reine B_2O_3 aus der Differenz.

Die direkte Borsäurebestimmung kann nach verschiedenen Verfahren ausgeführt werden:

Gewichtsanalytisch als Borfluorkalium durch Eindampfen mit Kalilauge und Flußsäure, Waschen mit essigsäurem Kalium und Alkohol, Trocknen bei 100° ; nur anwendbar bei freier Borsäure oder bei Alkaliboraten.

Dieses Verfahren wird aber nur noch selten gebraucht, eher schon die folgende Methode von Rosenblatt-Gooch. Alkali- und Erdalkaliborate geben bei der Destillation mit Methylalkohol und Essigsäure alles Bor als Borsäuremethylester ab. Fängt man den Ester über einer gewogenen Menge Kalk bei Gegenwart von Wasser auf, so entsteht Kalziumborat. Verdampft man nun zur Trockne, glüht und wägt, so gibt die Gewichtszunahme die Menge von B_2O_3 an. Die genaue Ausführung und entsprechende Apparatur siehe bei Treadwell.

Titrimetrisch — das gebräuchlichste Verfahren — wird freie Borsäure und die Borsäure in Alkaliboraten bei Gegenwart von Glycerin und Phenolphthalein als Indikator mit Natronlauge entweder direkt bestimmt oder in anderen Boraten erst nach der Destillation mit Methylalkohol. Nähere Ausführungen darüber siehe bei Treadwell und besonders in der Schrift „Quantitative Bestimmung der Borsäure“ von Dr.-Ing. K. Wörle (Doktor-Dissertation, München, Techn. Hochschule 1915).

Beide Autoren weisen auch darauf hin, daß sich der Alkaligehalt (Natron) des Borax titrimetrisch unter Verwendung von Methylorange als Indikator und z. B. $\frac{n}{10}$ -Salzsäure sehr genau bestimmen läßt; 0,3427 g reiner Borax verbrauchen 17,94 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl.

Borersatz.

Als Borersatz wurde schon Soda angepriesen, ein anderer Boraxersatz stellte sich bei einer Untersuchung des Verf. als Kieselfluornatrium heraus. Chemisch sind solche Stoffe vom echten Borax an ihren charakteristischen Reaktionen leicht zu erkennen; über den sehr geringen Wert solcher Ersatzmittel vgl. die Monographie des Verf. über „Glas“.

8. Kieselsäurehaltige Stoffe.

Der wichtigste kieselensäurehaltige, SiO_2 (Molekulargewicht 60), Rohstoff ist heute der Sand; früher hat man auch Quarz und Feuerstein verwendet, selten wird Kieselgur (Infusorienerde) benutzt. Die letzteren Stoffe werden entsprechend gemahlen, was bei Quarz und Feuerstein durch vorheriges Glühen in einem Tiegel und Abschrecken in Wasser erleichtert wird, wie Sand bewertet und untersucht.

Bewertung. Bester Sand ist fast reine Kieselsäure (Quarzsand); Verunreinigungen sind: Kalk, Ton, Kaolin (Kaolinsand), Eisenoxyd, ferner Feldspat (Feldspatsand), Glimmer. Kalk beeinträchtigt die Güte des Glases nicht, ebenso wenig ist ein geringer Gehalt an tonerdehaltigen Mineralien schädlich (Thüringer Sande). Dagegen ist das Eisen für farblose Gläser sehr gefährlich; optisches Glas und Kristallglas verlangen eigentlich vollkommene Eisenfreiheit; sind die anderen Rohstoffe sehr rein, so ist ein Gehalt bis zu 0,02 % Eisenoxyd zulässig; für Spiegelglas dürfte die obere Grenze mit 0,1 bis 0,2 % gegeben sein, für Fensterglas und gewöhnliches Weißhohlglas ist ein Gehalt bis zu etwa 0,5 % zulässig. Für Flaschenglas schwankt der Eisengehalt zwischen 0,5 und 7 %. Zu beachten ist, daß ein Sand, trotz wenig Eisen, infolge anderer seltener Beimengungen das Glas färben kann; nordamerikanische Glassande — und somit auch die Gläser — führen ständig etwas Kobalt.

Zusammensetzung von Glassanden. (Nach Dralle, I.)

Qualität	Herkunft	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	(KNa)O	H_2O
Sehr reine Sande	Hohenboka	99,71	0,014	0,041	0,037	0,005	0,042	0,040
	Dörentrup	99,75	0,015	0,035	—	—	—	—
	Bayreuth	99,65	0,005	0,125	0,035	0,021	—	0,103
	Grünstadt	99,75	0,020	0,170	—	0,240	—	—
Sande für Spiegelglas	Hannover	99,73	0,034	0,119	0,023	0,007	0,038	0,050
	Helmstedt	99,70	0,032	0,103	0,027	0,005	—	0,050
	Weidnitz	99,76	0,075	0,040	0,011	0,012	0,039	0,240
	Rutitz (Mähren) . .	99,20	0,020	0,600	0,080	0,040	0,060	0,100
Sande für Fenster- und Hohlglas	Bernsdorf	99,25	0,17	0,334	0,042	0,018	0,096	0,112
	Frechen bei Köln .	99,25	0,31	1,69	—	—	—	0,50
	Elbsand	91,55	0,62	4,38	—	—	—	0,35
	Dünensand	98,00	0,34	0,66	0,7	0,36	—	—
Tonhaltige Sande, insbesondere für Gerateglas	Martinroda (Thür.) .	91,38	0,47	3,66	0,31	—	3,49	—
	Eisenberg { roh	97,21	0,19	1,21	—	1,21	—	0,12
	{ gewaschen	98,71	0,03	0,59	—	0,08	0,53	0,18
	{ hellgrau .	89,70	0,21	5,40	0,20	0,09	0,61	3,74
	Weißbrunn { roh	88,76	0,16	7,41	—	0,32	2,60	0,76
	{ gewaschen	93,57	0,23	4,01	—	0,60	1,40	0,20
	Hirschau	92,71	0,33	4,38	—	—	2,33	0,51

Einfache Sandproben. Hiervon kommen vor allem folgende Untersuchungen in Betracht.

Prüfung mit dem Auge oder Vergrößerungsglas. Man betrachte eine Anzahl Körner — unter dem Mikroskop bei etwa 50facher Vergrößerung — bei auffallendem und durchfallendem Licht. Bei guten Sanden müssen die einzelnen Körner farblos und durchsichtig sein (Quarkörner); stark eisenhaltiger Sand ist gelb bis rot gefärbt; auch sind dunkle, graue bis schwarze Fremdkörper meist eisenhaltig, verschwinden sie jedoch bei der Brennprobe, so sind es unschädliche organische Stoffe. Glänzende Glimmerblättchen, Feldspatstückchen usw. wird man ebenfalls erkennen.

Untersuchung auf Mahlfineinheit. Wichtig ist für die Glasschmelze die richtige Korngröße; sie darf nicht zu fein sein, weil sonst das Gemenge staubt (Kieselgur), aber auch nicht zu grob, weil sich sonst steinigtes Glas bildet. Zur genaueren Prüfung kann man 1 kg durch immer feinere Siebe absieben und den jeweiligen Rückstand wägen.

Brennprobe (Eisengehalt) und Glühverlust. Man glüht eine Probe des Sandes im Laboratorium in einer Schale, in der Fabrik unmittelbar im Glasofen, scharf aus: Ein nicht sehr eisenhaltiger oder nur durch kohlige Beimengungen, wie der Feuerstein, verunreinigter Sand wird dadurch weiß, was allerdings noch nicht ein Zeichen vollkommener Eisenfreiheit ist. Dagegen wird oft ein Sand, der infolge seiner Farbe ganz rein zu sein scheint, beim Brennen infolge seines Eisengehaltes gelblich bis graulich gefärbt.

Nimmt man zu dieser Brennprobe eine kleinere oder größere Menge, z. B. 100 oder 1000 g, und wägt nach dem Glühen wieder, so kann man zugleich auch den Glühverlust, vor allem die Feuchtigkeit, bestimmen.

Schlammprobe (Ton und Feldspat). Man übergießt eine abgewogene Menge, z. B. 100 oder 1000 g, in einer Schale oder besser in einem Becherglase mit viel Wasser, schlämmt gut auf und läßt dann absitzen. Der reine Sand setzt sich infolge seiner Schwere rasch zu Boden, während leichtere Beimengungen, vor allem Ton, in der Flüssigkeit längere Zeit schweben und sich erst allmählich oben auf dem Sand niederschlagen. — Wartet man aber nur so lange, bis sich der Sand allein abgesetzt hat, gießt dann die trübe Flüssigkeit vorsichtig ab und wiederholt diese Operation mehrmals, so kann man in einfacher Weise eine annähernde Bestimmung des reinen Sandes oder der tonigen Beimengungen machen, indem man den reinen Sandrückstand trocknet und wägt.

Eine genaue Bestimmung des Tongehaltes kann ausgeführt werden durch die eigentliche Schlämmanalyse (siehe bei Ton).

Die obige Schlämmprobe kann auch zur Entscheidung der Frage dienen, ob ein Sand durch Schlämmen von seinen Verunreinigungen befreit werden kann; bestimmt man einerseits in dem ungeschlämmten und andererseits in dem geschlämmten Sande die darin enthaltenen Basen (Kalk, Tonerde usw.), sowie Eisenoxyd, so ersieht man aus einer etwaigen Differenz, bis zu welchem Grade durch einen Schlämmprozess der Sand gereinigt werden kann.

Schmelzprobe. Die sicherste Bewertung eines Sandes, insbesondere für die Glasfabrikation, ergibt eine kleine Schmelzprobe am besten mit dem auch sonst gebräuchlichen Glassatz und den sonst verwendeten Rohstoffen in einem Laboratoriums-Versuchsöfen oder in einem kleinen Tiegel im Glasofen selbst; gerade färbende Verunreinigungen werden hierbei am leichtesten erkannt.

Unlöslicher Rückstand. Vermutet man in einem Sande größere Mengen von Tonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Alkalien, so löst man eine Probe von 10 g in einer Platin- oder Bleischale in Flußsäure auf, verdampft mit genügend Flußsäure zur Trockne, erwärmt gelinde und wägt den Rückstand; so erhält man die unlöslichen Bestandteile des Sandes, allerdings nicht in Form der Oxyde, sondern als flußsaure Salze, was aber zur vorläufigen Beurteilung genügt.

Bestimmung des Eisengehaltes. 10 g staubfein pulverisierter Sand werden mit 150 ccm Salzsäure (20proz.) etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Std. ausgekocht, mit etwas HNO_3 oxydiert, 100 ccm abfiltriert und, wie bei Soda angegeben, am besten mit einem in der Praxis bewährten Sand kolorimetrisch verglichen, von welchem man eine Lösung unter gleichen Bedingungen (ebenso fein pulverisiert, gleich lange gekocht usw.) herstellt. Eine vollständige und genaue Bestimmung des Eisens ist so nicht möglich, weil nicht alles Eisen aus dem Sande herausgelöst wird; hierzu ist ein Flußsäureaufschluß nötig.

Quantitative Analyse. Diese erfolgt ganz ähnlich, wie beim Glase angegeben, durch zwei Aufschlüsse, einerseits mit Soda vor allem für die Kieselsäure, andererseits mit Flußsäure für die anderen Bestandteile. Gewöhnlich ist aber die unmittelbare Bestimmung der Kieselsäure nicht nötig, oder sie wird aus der Differenz errechnet; es wird dann eine Probe von 5 bis 10 g nur mit Flußsäure aufgeschlossen, mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Wasser und Salzsäure verdünnt und in dieser Lösung die Bestimmung der einzelnen Bestandteile,

vor allem von Tonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, gegebenenfalls Alkalien, durchgeführt. Dabei bestimmt man das Eisenoxyd selbst am besten titrimetrisch oder kolorimetrisch in einem abgemessenen Teil der Lösung und bringt die gefundene Zahl von der gewichtsanalytisch gefundenen Summe: Tonerde + Eisenoxyd in Abzug, so daß der reine Tonerdegehalt übrigbleibt. Oder man macht einen eigenen Flußsäureaufschluß nur für die Eisenbestimmung.

Handelt es sich nicht um die Bestimmung der einzelnen Bestandteile im Rückstand, sondern nur um dessen Gesamtmenge, so wird der Schwefelsäure-Abrauchrückstand gelinde gegläht und gewogen; dann löst man in verdünnter Salzsäure und bestimmt mit BaCl_2 die Schwefelsäure; aus der Differenz ergibt sich die Summe der im Sande enthaltenen basischen Oxyde.

Als Beispiel sei die Analyse eines Sandes (vom Verf. ausgeführt) wiedergegeben. Schon dem äußeren Ansehen nach enthielt der Sand viel Ton oder auch Feldspat und weißen Glimmer. Da es sich hauptsächlich um den Kieselsäuregehalt handelte, wurde zunächst mit 1 g ein Flußsäureaufschluß gemacht, mit Schwefelsäure abgeraucht und der erhaltene Sulfatrückstand schwach gegläht und gewogen: 0,2900 g. Der Rückstand wurde mit Salzsäure ausgezogen und in der Lösung die Schwefelsäure bestimmt: 0,0687 g SO_3 ; also ist der Oxydrückstand 0,2213 g = 22,13 %. Da in einer eigenen Glühprobe von 5 g 3,24 % Glühverlust bestimmt wurden, so berechnet sich als Kieselsäuregehalt 74,63 % SiO_2 . Zum Vergleich und zur genaueren Untersuchung wurde noch mit 1 g ein Sodaaufschluß gemacht; in diesem wurden in gewöhnlicher Weise 75,1 % SiO_2 festgestellt (ziemlich in Übereinstimmung mit oben), 14,9 % Al_2O_3 , nach Abzug von 1,33 % kolorimetrisch bestimmtem Fe_2O_3 , ein CaO , nur 0,25 % MgO , so daß nach Einrechnung von 3,24 % Glühverlust rund 5 % Alkalien (hauptsächlich Kali) als Differenz erblieben. Aus dem Kali- und Tonerdegehalt konnte noch eine annähernde Berechnung von Feldspat oder Glimmer und Ton und damit der eigentlichen Quarzkieselsäure ausgeführt werden. In diesem Falle wäre auch die sogenannte „rationelle Analyse“, wie bei Tonen, sehr am Platze.

B) Tonerde- und fluorhaltige Rohstoffe; Weißtrübungsmittel.

Im Anschluß an den Sand sollen einerseits die verwandten tonerdehaltigen Stoffe, besonders Kaolin und Feldspat, sowie die zur Glasschmelze verwendeten Gesteine besprochen werden, anderer-

seits die fluorhaltigen Stoffe, wie Kryolith mit seinen Ersatzstoffen und Flußspat, weil erstere mit letzteren in der Glasschmelze vor allem als Trübungsmittel benutzt werden; hier schließen sich dann die anderen weißfärbenden Stoffe an: phosphorsaurer Kalk (Knochenasche, Guano), Talk, Zinnoxid.

1. Tonerdehaltige Materialien.

Zur Einführung von Tonerde in das Glas wird selten reines Aluminiumoxyd (kalz. Tonerde), Al_2O_3 , oder wasserhaltige Tonerde (Tonerdehydrat), $\text{Al}(\text{OH})_3$, verwendet; ihre Untersuchung wird nach bekannten Verfahren durchgeführt, wobei in letzterem Falle durch scharfes Glühen besonders der Wassergehalt festzustellen wäre.

Manchmal wird auch Natriumaluminat gebraucht, das im Handel unter verschiedenen Namen vorkommt; für die Glasschmelze ist vor allem sein Gehalt an Tonerde und Natron, gegebenenfalls Kieselerde und Eisenoxyd, festzustellen. Die genauen Untersuchungsmethoden sind beschrieben in Lunge (6. Aufl., II. Bd.) und Post (3. Aufl., I. Bd., 4. Heft).

Kaolin und Ton.

Zur Einführung von Tonerde dient meist Kaolin, oft auch kaolinhaltiger Sand. Hier handelt es sich hauptsächlich um die Bewertung des Kaolins als Schmelzgut zur Einführung von Tonerde für Spezialgläser und als Trübungsmittel. Auf die Beurteilung und Untersuchung des Tones für die Fabrikation von feuerfesten Produkten, wie Glashäfen und Bausteinen, kann hier nicht eingegangen werden (einzelne Angaben hierüber siehe beim IV. Abschnitt: Der Chemiker in den Nebenbetrieben usw.).

Bewertung. Der Kaolin ist wasserhaltige, kiesel-saure Tonerde: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, entsprechend etwa 40 % Tonerde, 46 % Kieselerde, 14 % Wasser; die gewöhnlichen Nebenbestandteile sind Quarz und Feldspat, weiter Glimmer, Kalk und Magnesia, Schwefelkies, Eisenoxyd. Soll der Kaolin zur Einführung von Tonerde dienen, so soll sein Gehalt an letzterer möglichst hoch sein, als Weißtrübungsmittel soll er zudem noch möglichst wenig Eisen enthalten. Für eine genaue Bewertung ist also in diesen Fällen die chemische Elementaranalyse maßgebend, während für Nachprüfungen auch die sogenannte rationelle Analyse, ja sogar die Schlämmanalyse genügende Aufschlüsse gibt; der Schmelzpunkt spielt hierbei keine Rolle.

Die Zusammensetzung einiger Tone und Kaoline nach der Elementaranalyse, zum Teil auch nach der rationellen Analyse ist aus nachfolgender Tabelle ersichtlich.

Zusammensetzung von Tonen und Kaolinen.

Herkunft	Elementaranalyse							Rationelle Analyse			Schmelzpunkt °K
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	H ₂ O	Ton- sub- stanz	Quarz	Feld- spat	
Großalmrode . . .	47,50	31,37	1,21	0,50	1,00	—	14,00	—	—	—	—
Dörlau	50,14	36,00	0,72	—	0,02	0,93	12,10	91,83	7,55	0,62	35
Hirschau	48,05	37,41	0,41	—	—	2,58	11,53	87,01	3,26	9,73	34—35
Löthain-Meißen . . .	60,93	26,31	1,19	0,28	0,21	0,58	10,48	69,38	27,99	2,63	32
Grünstadt	47,39	37,24	1,25	0,58	0,53	2,83	10,25	—	—	—	—
Rakonitz	52,50	45,22	0,81	—	0,51	0,50	0,78	99,27	0,73	—	36
Wildstein	47,81	34,82	2,18	—	0,48	2,33	12,38	—	—	—	33—34
Zettlitz	46,03	38,73	0,84	0,32	0,22	0,84	13,02	98,35	1,65	—	34—35

Die Schlämmanalyse. Diese gestattet einen rohen Einblick in die Natur eines Tones, vor allem, ob er größere Beimengungen von gröberen Sandkörnern und Feldspatstückchen enthält.

Am einfachsten ist die Schlämprobe mit dem Sieb. Etwa 100 g der gepulverten, aber nicht fein verriebenen Probe werden in einer Kasserolle mit etwa 1 Liter Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz einiger Tropfen Sodaaflösung, etwa $\frac{1}{4}$ Std. gekocht. Wenn der Ton gleichmäßig verteilt ist, gießt man die trübe Flüssigkeit durch ein Sieb, das, je nach dem gewünschten Feinheitsgrade, 900—5000 Maschen auf 1 qcm enthält, und wäscht mit Wasser gut aus. Der Rückstand wird in ein Schälchen gebracht, bei 120° getrocknet und gewogen; dann wird er genauer, wenigstens mit dem Auge, auf Sand, Feldspat und Glimmer oder auch chemisch auf Eisenkies, kohlensaure und schwefelsaure Salze untersucht.

Ein anderes einfaches Verfahren nach Zschokke sowie die genauen Schlämmanalysen mit den Apparaten von Schulze und Schöne sind angegeben in Bollenbach, „Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie“, sowie bei Berdel, Post und Lunge.

Die rationelle Analyse gestattet die genaue Ermittlung von Ton, Quarz und feldspatähnlichen Gesteinsresten (kurz „Feldspat“ genannt). Die Trennung beruht auf folgenden Reaktionen: Durch Kochen mit Schwefelsäure wird die Tonsubstanz zersetzt, während Quarz und Feldspat unverändert bleiben; die Tonsubstanz verwandelt sich hierbei in lösliches Aluminiumsulfat und schleimige, wasserunlösliche Kieselsäure. Nach dem Abgießen muß der Rückstand, welcher aus der gallertartigen Kieselsäure, Quarz und Feldspat besteht,

abgetrennt werden. Dies wird erreicht durch Erhitzen mit 7proz. Natronlauge, wodurch die schleimige Kieselsäure gelöst wird. Der verbleibende Gesamtrückstand von Quarz und Feldspat wird gewogen, die Differenz zwischen ihm und der angewandten Substanz ergibt den reinen Tongehalt. Im Rückstande bestimmt man noch den „Feldspat“, indem man nach der gewöhnlichen chemischen Analyse die Tonerde feststellt und auf Feldspat umrechnet; der Rest ergibt dann den Quarz.

Die Ausführung der „rationellen Analyse“ findet sich in den obengenannten Büchern ausführlich beschrieben.

Die chemische Elementaranalyse. Die genaue Bestimmung von Tonerde, Kieselerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und gegebenenfalls Alkalien wird in einem Sodaaufschluß und einem Flußsäureaufschluß ausgeführt, wie bei der quantitativen Analyse des Glases angegeben und ebenfalls in den vorher erwähnten Büchern in allen Einzelheiten beschrieben ist.

Wie schon früher gesagt wurde, handelt es sich bei der Bewertung eines Tones für die Glasschmelze vor allem um den Gehalt an Tonerde oder auch Eisenoxyd. Man wird also meist nur einen Flußsäureaufschluß machen, Tonerde + Eisenoxyd abscheiden und bestimmen und im Filtrat die Gesamtmenge von Kalk, Magnesia und Alkalien als schwefelsaure Salze, wobei man durch nachfolgende Schwefelsäurebestimmung, wie beim Sand, die Summe der Oxyde nötigenfalls noch genauer feststellen kann.

Prüfung auf Eisen. Diese kann man wie beim Sand durch eine Brennprobe, dann in einem Salzsäureauszug, genau in einem Flußsäureaufschluß kolorimetrisch oder titrimetrisch mit Permanganat ausführen.

Die Bestimmung des Glühverlustes ist von großem Wert, weil er einen Rückschluß auf die Richtigkeit der Gesamtanalyse gestattet; denn hierbei verflüchtigt sich fast ausschließlich das chemisch gebundene Wasser der Tonsubstanz, vorausgesetzt, daß nicht wesentliche Mengen von kohligen Stoffen oder kohlensauen Salzen vorhanden sind. Man wägt 100 g getrocknete Substanz in einem Tontiegel, erhitzt auf ungefähr Segerkegel 010 (etwa 900 °) und wägt dann wieder. Die Umrechnung auf Tonsubstanz erfolgt dadurch, daß man die gefundene Zahl für Glühverlust mit 7,19 multipliziert; so erhält man annähernd den Gehalt an reiner Tonsubstanz, der Rest ist Sand, Feldspat usw.

Wie ersichtlich, kann man durch diese bloße Wasserbestimmung den Wert eines Tones annähernd beurteilen oder nachprüfen.

Feldspat.

In Betracht kommen die verschiedenen Arten von Feldspat:
Kalfeldspat: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ mit 16,9 Kali, 18,4 Tonerde, 64,7 Kieselerde.

Natronfeldspat: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ mit 11,8 Natron, 19,6 Tonerde, 68,6 Kieselerde.

Kalkfeldspat: $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ mit 20,1 Kalk, 36,6 Tonerde, 43,6 Kieselerde.

Die in der Natur vorkommenden Feldspate weichen von diesen Zusammensetzungen vielfach ab, teils infolge Bildung von Zwischengliedern, teils infolge Verunreinigungen:

Zusammensetzung einiger Feldspate.

Vorkommen	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Norwegen . . .	64,44	18,75	0,65	0,27	—	13,82	2,10
Fichtelgebirge .	65,30	20,93	0,22	0,32	—	8,61	3,67
Oberpfalz . . .	64,08	21,73	0,93	0,53	0,78	1,48	10,08

Für die Beurteilung der verschiedenen Arten von Feldspat kommt vor allem die Verwendung in Frage.

Wird Feldspat als Schmelz- und Flußmittel für gewöhnliches Glas verwendet, so ist vor allem sein Alkaligehalt festzustellen, da er um so leichter schmilzt, je mehr Kali und Natron er enthält; natürlich müssen auch die anderen Bestandteile öfter festgestellt und im Glassatz berücksichtigt werden.

Wird Feldspat als Zusatz für Trübungsmittel gebraucht, dann ist besonders sein Tonerdegehalt maßgebend, weil dieser allein mit fluorhaltigen Stoffen trübt. — Für farblose Gläser ist auch der Eisengehalt festzustellen.

Die Analyse des Feldspates wird wie bei Ton oder Glas ausgeführt; gewöhnlich genügt zur Beurteilung für die Glasschmelze ein Flußsäureaufschluß zur gleichzeitigen Bestimmung von Tonerde und Alkalien oder auch Eisenoxyd, die Kieselsäure ergibt sich aus der Differenz.

2. Fluorhaltige Stoffe.

Hierher gehören Kryolith und seine Ersatzmaterialien, sowie Flußspat.

Kryolith und Kryolithersatzstoffe.

Der wichtigste Rohstoff ist der Kryolith (Eisstein), ein Natrium-Aluminium-Fluorid, Na_3AlF_6 , mit 32,79 Na, 12,85 Al, 54,36 F oder etwa 60 % Na-Fluorid und 40 % Al-Fluorid.

Ein ähnliches Mineral ist der Chiolith (Schneestein), auch ein Natrium-Aluminium-Fluorid, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, mit 28,8 Na, 17,5 Al, 57,7 F oder etwa 40 % Na-Fluorid und 60 % Al-Fluorid.

Die Analyse eines gereinigten grönländischen Kryoliths des Handels ergab: 32,29 % Na, 12,99 Al, 52,49 Fl, 0,02 Ca O, 0,20 Fe_2O_3 , 1,74 SiO_2 , 0,27 H_2O . Daneben könnte er allerdings die Verunreinigungen des natürlichen Kryoliths, wie Spateisenstein, Zinkblende, Eisen-, Kupfer- und Bleimineralien, bis zu einem gewissen Grade enthalten, worauf bei der Analyse zu achten ist.

Ferner wird synthetischer Kryolith und Chiolith (Kryolin, Opalin) hergestellt, der in seiner Zusammensetzung den Naturprodukten sehr nahe kommt. Die Analyse eines solchen Stoffes ergab 55,9 NaF, 39,8 AlF_3 , 3,3 Na_2CO_3 , 1,38 H_2O . Er kann mit einem Eisengehalt von nur 0,01 % geliefert werden.

Wohl zu unterscheiden hiervon sind künstliche Kryolithe, welche meist einen größeren Gehalt an wertloser Kieselsäure und Soda oder weniger wertvollem Kieselfluornatrium aufweisen. Die Zusammensetzung einiger solcher Produkte ist:

I.	II.	III.
50 % Na F,	24 % Na_2CO_3 ,	16,7 % Na_2CO_3 ,
18 „ AlF_3 ,	40 „ Na_2SiF_6 ,	41,5 „ Na F,
32 „ SiO_2 .	36 „ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	35,8 „ AlF_3 ,
		4,2 „ H_2O ,
		1,0 „ Unlösliches.

Endlich sind sogenannte Kryolithersatzstoffe im Handel, das sind Mischungen von tonerdehaltigen Stoffen, wie Kaolin oder Feldspat, mit fluorhaltigen Stoffen, wie Flußspat und Kieselfluornatrium, bisweilen mit Zusatz von Soda.

Bewertung für die Glasindustrie. Maßgebend ist, daß der natürliche Kryolith eine größere Feuerbeständigkeit und somit bessere Trübungskraft besitzt als der beste, d. h. analog zusammengesetzte, synthetische Kryolith, was mit der physikalischen Beschaffenheit zusammenhängt. Sonst ist in erster Linie auf einen hohen Fluorgehalt, in zweiter Linie auf einen hohen Tonerdegehalt zu sehen; Nebenbestandteile, wie Natron und Kieselsäure, sind zwar nicht schädlich, wirken aber auch nicht trübend.

Einfache Proben, besonders zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Kryolith, gibt das zollamtliche Verfahren. Besteht die Ware in großen, derben Stücken, so wird in der Regel natürlicher Kryolith vorliegen in Form von glasartig durchscheinenden, kristallinen Massen; künstlicher Kryolith

würde amorphe Schmelzstücke bilden. Liegt die Ware, wie meist, als Pulver vor, so sind zunächst folgende Prüfungen zu machen:

Je ein Streifen rotes und blaues Lackmuspapier wird angefeuchtet, mit etwa 0,5 g Kryolith bestreut, dann abgespült; zeigt eines der Papiere eine Farbenveränderung, so ist künstlicher Kryolith angezeigt; bleiben beide Papiere unverändert, so kann natürlicher und künstlicher Kryolith vorliegen.

Etwa 0,5 g werden mit 10 ccm Bromoform (spezifisches Gewicht 2,83) geschüttelt: Schwimmt das Pulver auf der Flüssigkeit, so liegt künstlicher Kryolith vor; sinkt es nach und nach fast vollständig zu Boden, so dürfte natürlicher Kryolith vorliegen.

Bei einer chemischen Untersuchung sind vornehmlich folgende Merkmale zu berücksichtigen:

Gepulverter natürlicher Kryolith löst sich beim Kochen von 5 g in 220 ccm einer 20 prozentigen wässrigen AlCl_3 -Lösung langsam auf; nach 2—3 Stunden bleibt ein Rückstand von höchstens 2—3 %, meist Quarz. Künstlicher Kryolith dagegen löst sich im ersten Augenblick vollständig auf oder hinterläßt oft ganz bedeutende Rückstände (Kieselsäure, Tonerde).

Künstliche Kryolithe enthalten zuweilen bedeutende Mengen wasserlöslicher Anteile. Betragen diese mehr als 3 %, oder lassen sich hierin mehr als Spuren von Fluoralkalien, kohlensauren, schwefelsauren und Chloralkalien oder ähnliche Aluminiumverbindungen nachweisen, so handelt es sich um ein Kunsterzeugnis.

Quantitative chemische Analyse. Es werden bestimmt vor allem die Hauptbestandteile Fluor, Aluminium und Natrium, dann gegebenenfalls Kieselerde, Eisenoxyd, Kalk, Wasser, Kohlensäure, je nach dem Ausfall der qualitativen Vorproben.

Die Bestimmung der Kieselerde und des Fluors erfolgt wie bei fluorhaltigen Gläsern oder Flußspat (siehe dort). Man macht einen Aufschluß mit der 5—6 fachen Menge Natrium-Kaliumkarbonat, setzt aber bei SiO_2 -freien Produkten zwecks besserer Schmelzbarkeit noch eine genau abgewogene Menge reinsten Quarz hinzu, z. B. auf 1 g Kryolith 3 g Quarz, der dann bei der Berechnung des wirklichen SiO_2 -Gehaltes in Abzug gebracht werden muß; in diesem Aufschluß kann auch noch Tonerde, Eisenoxyd, Kalk bestimmt werden. Vorteilhafter aber untersucht man diese Elemente nebst den Alkalien in einem Schwefelsäureaufschluß. Die Feuchtigkeit wird durch Trocknen bei 110° bestimmt.

Die Untersuchung von Kieselfluornatrium wird in ähnlicher Weise ausgeführt; sein Gehalt wird vorteilhaft titrimetrisch

in folgender Weise bestimmt: 3 g Kieselfluornatrium werden in 400 ccm siedendem Wasser gelöst, der unlösliche Rückstand abfiltriert und auf 500 ccm aufgefüllt. Davon werden 100 ccm = 0,6 g mit 25 ccm neutraler $\frac{n}{4}$ -Chlorkalziumlösung versetzt und mit $\frac{n}{1}$ -NaOH oder KOH unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator in der Hitze titriert;

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{1}\text{-NaOH (KOH)} = 0,0471 \text{ g Na}_2\text{SiF}_6.$$

Verf. fand so in mehreren, verschiedenen Sorten von Kieselfluornatrium, die fast keinen in Wasser unlöslichen Rückstand enthielten, 92,0, 90,0, 78,3 $\frac{0}{10}$ Na₂SiF₆.

Die Analyse von Kryolithersatzstoffen, sowie Gemengen von tonerde- und fluorhaltigen Materialien wird in gleicher Weise ausgeführt.

Flußspat.

Der Flußspat, Kalziumfluorid, CaF₂, besteht aus 51,3 Ca (= 71,8 CaO) und 48,7 F; er dient als Fluß-, Läuterungs- und Trübungsmittel. Für die Glasschmelze wird möglichst hoher Gehalt an Fluor oder Fluorkalzium verlangt, kleine Beimengungen von Kieselerde, Tonerde, kohlensaurem Kalk usw. sind nicht schädlich; für bestimmte Zwecke muß er auch möglichst frei von Eisen sein. — Ähnlich müßte künstlicher Flußspat bewertet werden, der manchmal als Abfallprodukt gewonnen wird.

Die quantitative Analyse bezieht sich auf folgende Punkte:

Fluorbestimmung. Eine angenäherte Fluorbestimmung erfolgt durch Mischen von 1 g Flußspat mit 1 g reinem Quarz, Eintragen des Gemisches in einen 250 ccm-Erlenmeyerkolben, Wägen der Flasche, Zusatz einer gewogenen Menge konzentrierter Schwefelsäure, allmähliches und schwaches Erhitzen des Kolbens, worauf der Gewichtsverlust das verflüchtigte SiF₄ angibt, aus dem der Fluor-Gehalt berechnet wird.

Über die verschiedenen Methoden, welche zur direkten Fluorbestimmung im Flußspat dienen können, siehe ausführliche Angaben in Treadwell, Quantitative Analyse, S. 388, und Post, Chem.-Techn. Analyse, II. Bd., 1. Heft, S. 184. Indirekt kann der Fluorgehalt durch eine Ca-Bestimmung oder aus der Differenz gefunden werden.

Glühverlust, Kieselsäure, Kalk. Man bestimmt zuerst durch ganz gelindes Erhitzen den Glühverlust; behandelt dann den

Rückstand mit Flußsäure, wobei die Kieselsäure als SiF_4 quantitativ entweicht, so daß sich nach der Wägung aus dem Verlust der SiO_2 -Gehalt ergibt. Der Rückstand besteht meist aus reinem Kalziumfluorid, das zur Nachprüfung mit Schwefelsäure in CaSO_4 übergeführt, als solches gewogen und auf Ca oder CaF_2 umgerechnet wird.

Eine Eisenbestimmung wird nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure, wie gewöhnlich, ausgeführt.

3. Phosphathaltige Stoffe.

Als solche werden verwendet, besonders früher Knochenasche und Guano, heutzutage mehr künstlich hergestellte Natrium- und Kalziumphosphate. Der Wert dieser Materialien hängt lediglich von dem Gehalt an Phosphorsäure ab. Diese wird nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt, wobei ihre Trennung von den metallischen Bestandteilen meist zu beachten ist. Häufig ist auch der Eisengehalt — für weiße Gläser — festzustellen.

Die genannten Stoffe sind nie rein, sondern enthalten Nebenbestandteile und Verunreinigungen. So besteht die Knochenasche aus etwa 84 % basisch-phosphorsaurem Kalk, 10 % CaCO_3 , 4 % CaF_2 , 2 % basisch-phosphorsaurer Magnesia. Der Guano enthält noch Alkalien, organische Stoffe, Wasser. Die Natriumphosphate enthalten wechselnde Mengen von Natron, Phosphorsäure und Wasser; ebenso ist bei den Kalkphosphaten der Gehalt an Kalk, Phosphorsäure und Wasser verschieden. Zur Prüfung wäre bei all diesen Stoffen also wenigstens der Glühverlust zu bestimmen.

4. Talk.

Talk ist hauptsächlich kiesel-saure Magnesia; seine chemische Analyse wird wie die der Gläser ausgeführt. Für seine trübende Wirkung ist aber vielfach nicht bloß seine chemische Zusammensetzung, d. h. ein möglichst hoher Gehalt an Magnesiumsilikat, maßgebend, sondern seine physikalisch-mineralogische Beschaffenheit, vor allem hohe Dichte, passende Korngröße, Schwerschmelzbarkeit.

5. Zinnoxid (Zinnasche).

Das weiße Zinnoxid, SnO_2 — nicht zu verwechseln mit dem graubraunen Zinnoxidul, SnO , das bei der Kupferrubinschmelze als Reduktionsmittel verwendet wird —, muß für Weißtrübung frei sein von färbenden Metalloxyden, vor allem Eisen und Kupfer. Zur Prüfung kocht man eine Probe mit Salpetersäure, dekantiert

oder filtriert nach dem Absitzen und prüft die Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak auf Kupfer, mit Rhodankalium auf Eisen.

Ferner ist Zinnoxid auf metallisches Zinn zu prüfen, weil es schwarze Pünktchen und Schlieren im Emailglas verursachen kann. Man schlämnt 1 kg Zinnoxid mit Wasser vorsichtig ab und wäscht den schließlich verbleibenden Rückstand gut aus. Ist dieser von grauer, körniger Beschaffenheit und spezifisch schwerer als das Oxyd — bleibt er am Boden sitzen —, so handelt es sich um metallisches Zinn (gegebenenfalls noch Probe mit Salzsäure); dieses wird getrocknet und gewogen. So können in manchen Zinnoxid-sorten auf 1 kg bis zu 20 g = 2 % Metall enthalten sein.

Eine genaue Beschreibung der quantitativen Analyse von Zinnoxid siehe „Sprechsaal“ 1911, S. 551. Zur Feststellung des reinen SnO_2 -Gehaltes, der meist 99,5 % beträgt, wird eine Probe von 0,3 g mit konzentrierter Salpetersäure fast abgedampft, mit Wasser aufgenommen, der Rückstand geglüht und gewogen. Besonders unreine Sorten enthalten Blei und Eisen, welche in einem Salpeter- oder Salzsäureauszug bestimmt werden, Kieselsäure, welche man nach dem Abrauchen mit HF durch den Gewichtsverlust bestimmt, lösliche Chloride und Sulfate, welche in einem wässrigen Auszug festgestellt werden, Wasser (bis zu 10 %), welches man durch eine Glühprobe ermittelt.

C) Farbstoffe, Entfärbungs- und Läuterungsmittel.

Diese Stoffe bedürfen im Gegensatz zu den bisherigen Materialien im allgemeinen weniger einer chemischen Untersuchung, weil sie meist in größerer Reinheit geliefert und auch nicht so leicht „gestreckt“ werden können; allerdings ist bei einzelnen, wie Braunstein, Kobalt- und Selenverbindungen, den Salpeterersatzstoffen, eine fortwährende Nachprüfung sehr nötig. Die einzuschlagenden Untersuchungsverfahren sind hier meist nicht angegeben, da sie den gewöhnlichen analytischen Methoden entsprechen.

1. Eisenverbindungen.

Die künstlich hergestellten Eisenverbindungen, wie das schwarze Eisenoxydul, das rote Eisenoxyd, besonders das braune Eisenoxydhydrat, sind vor allem durch eine Glühprobe auf den Wassergehalt zu prüfen, dann nötigenfalls auf Verunreinigungen durch Kalk, Gips, Sulfate und Chloride. Schließlich kann auch eine direkte Eisenbestimmung nötig sein, besonders zur Bewertung von Eisenhammerschlag. Beim Eisenvitriol ist in erster Linie ebenfalls

der Wassergehalt festzustellen, da der Vitriol in unverwittertem Zustande 25,85 % Eisenoxydul enthält.

Natürlich vorkommende Eisenminerale, wie Roteisenstein, Brauneisenerz, Spateisen usw., erfordern eine ziemlich vollständige Untersuchung, vor allem auf Gangart und Eisengehalt; der Wert eisenhaltiger Gesteine, wie Basalt, Lehm, für Färbungszwecke bemisst sich hauptsächlich nach dem Eisengehalt.

2. Manganverbindungen.

Meistens wird natürlicher Braunstein (Pyrolusit), manchmal auch Hartmanganerz oder Manganit verwendet, selten künstlich hergestelltes Manganoxyd oder übermangansaures Kalium.

Die Bewertung des Braunsteins und anderer Manganoxyside ist verschieden, vor allem je nachdem sie zur Färbung oder Entfärbung verwendet werden. Für reine Violettfärbung und besonders als Entfärbungsmittel wird ein möglichst reiner, d. h. vor allem von anderen färbenden Metalloxyden, besonders Eisenoxyd, freier Braunstein verlangt; ob aber hierfür auch ein möglichst hoher Gehalt insbesondere an Mangansuperoxyd nötig ist oder überhaupt nur an Mangan, ist noch strittig. Für gelbe bis braune Flaschengläser usw. spielt ein höherer Eisengehalt in den Manganverbindungen keine Rolle, da hier meist absichtlich Eisen zugesetzt wird.

Einfache Vorproben. Man löst 10 g Braunstein in Salzsäure auf; dies erfolgt unter Chlorentwicklung, und zwar bildet sich um so mehr Chlorgas, je reicher ein Braunstein an Mangansuperoxyd ist. An diesem Verhalten kann man bei einiger Übung größere Unterschiede in der Güte verschiedener Braunsteinsorten schon erkennen.

Nach vollständigem Lösen und Wegkorhen des Chlors läßt man absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht mehrmals durch Dekantieren aus, trocknet, glüht und wägt den Rückstand. Verf. fand so in einem minderwertigen Braunstein 2,5 g = 25 % Rückstand.

In der abgegossenen Flüssigkeit kann der Eisengehalt, wenn auch nicht genau bestimmt, so doch annähernd geprüft werden, indem man mit Blutlaugensalz oder Rhodankalium versetzt. So können immerhin verschiedene Braunsteinsorten auf ihren Eisengehalt verglichen werden; in dem erwähnten Falle wurde mit obigen Reagenzien ein starker blauer Niederschlag oder kräftige Rotfärbung erhalten, also hoher Eisengehalt festgestellt.

Quantitative Analyse des Braunsteins. Hier handelt es sich einerseits um die Feststellung des Gehaltes an Mangansuper-

oxyd, andererseits um die Prüfung auf Wassergehalt, Gangart, Gesamt-
mangan, Eisen und andere Nebenbestandteile.

a) Bestimmung des MnO_2 -Gehaltes. Diese beruht auf der Messung des aktiven Sauerstoffes, der über den Oxydulsauerstoff (MnO) hinausgeht und daher mit Salzsäure Chlorgas entwickelt: 1 T. aktiver O = 5,438 T. MnO_2 . Es gibt zahlreiche Methoden, von denen allerdings in der Technik nur wenige verwendet werden.

1. Das Schwefelsäureverfahren von Gay-Lussac, wobei der Sauerstoff durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure ausgetrieben und im Gaszustand gemessen wird; dieses ist heutzutage außer Gebrauch.

2. Die gewichtsanalytische Oxalsäuremethode von Fresenius-Will: Der Braunstein wird in einem besonderen Glasapparat mit Schwefelsäure und Oxalsäure erwärmt und aus dem Gewichtsverlust des hierbei entweichenden Kohlensäuregases auf den Gehalt an Mangansuperoxyd geschlossen: 1 Gewichtsteil CO_2 = etwa 1 Gewichtsteil MnO_2 ; die ursprünglich im Braunstein vorhandene Kohlensäure muß natürlich berücksichtigt werden.

Nach Lunge ist diese früher sehr allgemein benutzte Methode heute nur wenig in Gebrauch, weil die schweren Glasapparate Ungenauigkeiten im Wägen bedingen, manche Braunsteine schwierig aufzuschließen sind usw.

Trotzdem möchte Verf. die Methode zur Prüfung des Braunsteines im glastechnischen Laboratorium empfehlen, weil die Ausführung verhältnismäßig einfach ist und die Apparatur auch zu Kohlensäurebestimmungen verwendet werden kann. Über die genaue Ausführung des Verfahrens und den hierzu nötigen Glasapparat siehe das Lehrbuch von Miller-Kiliani. Verf. fand nach diesem Verfahren in einem guten Braunstein 71,3 % MnO_2 , in einer minderwertigen Sorte 36,7 % MnO_2 , während die folgende titrimetrische Methode 70,3 bzw. 35,0 % MnO_2 ergab.

3. Die titrimetrische Oxalsäuremethode von Fresenius-Will-Mohr. Das Verfahren beruht auf der gleichen Umsetzung wie das vorige, nur wird die nicht verbrauchte Oxalsäure mit Permanganat zurückgemessen. 1 cem $\frac{n}{2} \cdot \text{KMnO}_4 = 0,0217 \text{ g } \text{MnO}_2$.

Die genaue Ausführung siehe bei Treadwell, S. 516. — Lunge meint, daß hiermit bessere Resultate als vorher erzielt werden, daß aber auch diese Methode in der Fabrikpraxis keine weitere Verbreitung gefunden habe. Trotzdem möchte Verf. auch diese Methode

für das glastechnische Laboratorium empfehlen, da hierzu auch die sonst zu Eisenbestimmungen benutzten Permanganatlösungen verwendet werden können.

4. Die jodometrische Methode nach Bunsen: Kochen mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkaliumlösung und Titrieren des Jods mit Thiosulfat. Genaue Ausführung siehe bei Treadwell, S. 545. Nach Lunge ist dieses Verfahren zwar sehr genau, aber schwierig und wird daher in Fabriklaboratorien weniger angewendet.

5. Die Eisenvitriolmethode von Levot-Poggiale, welche in der von Lunge angegebenen Form für den Großhandel als maßgebend angenommen wurde, da sie bei großer Bequemlichkeit durchaus genaue und übereinstimmende Resultate ergibt. Die Ausführung siehe bei Lunge und Treadwell. Wo also viele Braunsteinbestimmungen ausgeführt werden, soll man sich auf dieses Verfahren einrichten.

6. Die gasvolumetrische Bestimmung mit Wasserstoffsuperoxyd von Lunge, Näheres siehe a. a. O., sowie bei Treadwell.

β) Vollständige Analyse der einzelnen Bestandteile. Diese ist vor allem bei minderwertigen Braunsteinsorten nötig.

Feuchtigkeit. Man trocknet eine größere Menge, feinst pulverisiert, auf einem Uhrglas bei 100° 4—6 Stunden.

Kohlensäure. Die quantitative Bestimmung wird entweder gewichtsanalytisch durch Austreiben mit verdünnter Schwefelsäure und Auffangen in Natronkalk oder besser und schneller gasvolumetrisch ausgeführt.

Rückstand, Mangan und Eisen, Nebenbestandteile. 1—2 g Braunstein, feinst pulverisiert, werden in Salzsäure gelöst und bis zur Entfernung des Chlors erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, ein etwaiger Rückstand abfiltriert, gegläht und gewogen. Das Filtrat kann zur Abscheidung aller Kieselerde verdampft und in bekannter Weise weiter behandelt werden.

Die Lösung wird, je nach dem Ergebnis der qualitativen Analyse, zunächst mit Schwefelwasserstoff behandelt; ist neben Eisen und Mangan auch Kobalt und Zink vorhanden, so muß die Schwefelammonfällung gemacht und der Niederschlag in bekannter Weise weiter untersucht werden. Gewöhnlich aber handelt es sich nur um die Bestimmung des Eisens, oder noch des Gesamt Mangans, neben Tonerde. In diesem Falle vollzieht man am besten die Abscheidung des Eisens (nebst Tonerde) nach der Azetatmethode.

und bestimmt das Eisen titrimetrisch; im Filtrat wird gegebenenfalls zunächst mit H_2S das Zink gefällt, dann mit Kalilauge und Bromwasser das Mangan, welches unmittelbar als Mn_2O_4 gewogen werden kann. Im Filtrat bestimmt man Kalk (gegebenenfalls Baryt), Magnesia, Alkalien. Näheres siehe bei der Glasanalyse.

Die Bestimmung des Gesamt Mangans, von welchem die Färbekraft des Braunsteins im weiteren Sinne abhängt, ist aber auch maßanalytisch möglich: Man löst 0,5 g in Salzsäure unter Kochen, neutralisiert mit kohlensaurem Kalk und setzt hierzu eine konzentrierte, filtrierte Lösung von Chlorkalk im Überschuß. Nun kocht man, bis die Flüssigkeit dunkelrot erscheint, fügt dann Alkohol bis zum Verschwinden dieser Farbe zu; jetzt ist alles Mangan als Superoxyd vorhanden und wird, wie früher, mit Oxalsäure und Kaliumpermanganat bestimmt.

Bemerkung. Die Untersuchung des Braunsteins wurde ausführlicher beschrieben, weil dieser Stoff — abgesehen von Eisenmineralien — fast der einzige in der Glasindustrie benutzte Farbkörper ist, der unmittelbar in natürlichem Zustande verwendet wird, weshalb ein Wechsel in der Zusammensetzung und ein größerer Gehalt an Verunreinigungen viel leichter möglich ist.

3. Chromverbindungen.

Das Chromoxyd enthält oft noch Chromate und Sulfate; diese werden durch Auskochen mit heißem Wasser erkannt, wobei erstere eine gelbe Lösung und den bekannten Bleiniederschlag, letztere die Reaktion auf Bariumlösung geben.

Bei den verschiedenen Alkalichromaten kommt es bezüglich der Glasfärbung nur auf den Gehalt an Chromoxyd an. Während das gelbe und rote Kaliumchromat immer frei von Wasser ist, müssen die entsprechenden Natriumsalze hierauf geprüft werden. Auch bei den Chromaten von Barium, Zink, Blei ist allein der Chromoxydgehalt von Wert, während natürlich bei den Eisen-, Kupfer- und Silbersalzen auch die Metalle färbend wirken. Die Analyse chromsaurer Salze wird gewichtsanalytisch in bekannter Weise ausgeführt (siehe Treadwell, S. 90); sehr gut läßt sich das Chromatchrom auch maßanalytisch bestimmen (siehe Miller-Kiliani, S. 104).

4. Kobaltverbindungen.

Bei den in der Glasindustrie verwendeten Präparaten handelt es sich hinsichtlich der Färbekraft nur um den Gehalt an Kobaltoxydul; dabei können natürlich Verunreinigungen durch andere

färbende Metalloxyde, wie von Nickel und Eisen, die Farbe ungünstig beeinflussen. Daher ist vor allem der Gehalt an CoO zu bestimmen; das gewöhnlich verwendete schwarze Kobaltoxyd wird in bekannter Weise untersucht; Zaffer wird am besten in Königswasser gelöst, wobei auch auf die Gangart zu achten ist; die Smalte wird wie Glas behandelt (siehe Glasanalyse). Auch bei sonstigen Kobaltpräparaten, wie den kohlen-, arsen-, phosphorsauren Salzen, ist nur der CoO -Gehalt maßgebend. — Über die verschiedenen Handelsmarken des Kobalts siehe des Verf. „Monographie“ über Glas.

5. Nickelverbindungen.

Auch bei den verschiedenen Nickeloxyden und Nickeloxydhydraten kommt es nur auf den Gehalt an Nickeloxydul an; besonders als Entfärbungsmittel müssen die Verbindungen natürlich möglichst frei von Eisen sein, während ein kleiner Kobaltgehalt nicht schadet. Die Untersuchung wird nach den gewöhnlichen Verfahren ausgeführt.

6. Kupferverbindungen.

Das dunkelrote Kupferoxydul, das schwarze Kupferoxyd, der graurote Kupferhammerschlag, manchmal auch der blaue, wasserhaltige oder weiße, gebrannte Kupfervitriol und das kohlensaure Kupfer sind die meist verwendeten Präparate.

Prüfung auf Reinheit. Alle Kupferverbindungen sind bekanntlich daran leicht zu erkennen, daß ihre Lösungen mit Ammoniak eine tiefblaue Färbung geben; hierbei bleiben verschiedene färbende Metallhydroxyde als Niederschläge bestehen, so das Eisen als brauner Niederschlag, klar erkenntlich beim Abfiltrieren.

Unterscheidung der einzelnen Kupferoxyde. Für die Verwendung zum Glasfärben ist es oft wichtig, die einzelnen Kupferoxyde, die in gemahlenem Zustande nach der Farbe nicht immer scharf zu unterscheiden sind, zu erkennen; denn das Kupferoxydul färbt anders und gewöhnlich schwächer als das Kupferoxyd, obwohl es mehr Kupfer enthält. Eine Mittelstellung nimmt der Hammerschlag ein. Zudem richtet sich bei der Kupferrubinschmelze die Menge und Art des Reduktionsmittels nach der Zusammensetzung des Kupferpräparates. — Zur Unterscheidung kann folgendes dienen:

Kupferoxyd ist in allen Säuren leicht löslich ohne Rückstand und ohne Gasentwicklung.

Kupferoxydul und Kupferhammerschlag verhalten sich gegen die verschiedenen Säuren merkwürdig:

Mit konzentrierter Salpetersäure tritt allmähliche Lösung ein, aber unter Entwicklung von braunen NO_2 -Dämpfen.

Konzentrierte Salzsäure löst in der Hitze, beim Verdünnen mit kaltem Wasser fällt weißes Kupferchlorür aus.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt nur teilweise Lösung unter Abscheidung von rotem, metallischem Kupfer.

Quantitative Analyse. Der Gehalt an Cu in Kupferoxyd wird, wie gewöhnlich, bestimmt, ebenso der Kupfergehalt im Oxydul oder Hammerschlag nach dem Auflösen in Salpetersäure. Für die Feststellung von metallischem Kupfer oder Cu_2 in Kupferoxyden müssen die hierfür geltenden besonderen Methoden angewendet werden. Einen ungefähren Anhaltspunkt gibt zum Vergleich die beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure zurückbleibende Kupfermenge, die etwa der Hälfte des insgesamt vorhandenen Kupfers entspricht.

7. Silberverbindungen.

Die Färbekraft der einzelnen Präparate hängt nur ab von dem Gehalt an metallischem Silber, der also allein zu bestimmen ist. Hierzu können neben den gewöhnlichen quantitativen gewichts- und maßanalytischen Verfahren auch einfache Methoden angewendet werden, indem man z. B. vom Höllenstein 1 g in Wasser löst, auf etwa 200 cem verdünnt, durch Einhängen von Kupferblechstreifen alles Silber abscheidet, trocknet und wägt; ähnlich kann bei Chlorsilber eine Reduktion mit Zink und Salzsäure ausgeführt und dann, wie vorher, verfahren werden.

Für bestimmte Zwecke muß natürlich auch noch auf Verunreinigungen geprüft werden; so dürfen Silberverbindungen für reine Färbungen kein Kupfer enthalten (Prüfung mit Ammoniak), oder der Höllenstein muß für die Zwecke der Verspiegelung frei sein von Chlor (vollständig löslich in Wasser).

Über die Selbsterstellung von Silberverbindungen, die sich heutzutage im allgemeinen nicht mehr empfiehlt, siehe Abschnitt „Glasmalerei“; ebendort die Aufarbeitung von silberhaltigen Rückständen zu reinen Silberpräparaten.

8. Goldverbindungen.

Für ihren Wert ist nur der Gehalt an metallischem Gold maßgebend.

Daher kann auch der besonders früher viel verwendete Kassiusche Goldpurpur für die Glasschmelzerei nur nach seinem Goldgehalt beurteilt werden; die Zinnssäure spielt keine Rolle.

Das heutzutage meist verwendete „Goldchlorid“ ist wohl zu prüfen, da es in verschiedener Zusammensetzung vorkommt, so als wasserfreies Goldchlorid (AuCl_3) mit 65 %, als wasserhaltiges Goldchlorid ($\text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$) mit 58 %, als Goldchlorwasserstoffsäure mit 48 % metallischem Gold.

Zur einfachen Bestimmung des Goldgehaltes in solchen Präparaten kann man 1 g in Wasser lösen, mit Eisenvitriol das Gold als braunes Metallpulver ausfällen, trocknen und wägen; ferner können die Präparate mit Salzsäure auf Silber, mit Ammoniak auf Kupfer geprüft werden.

Münz- und Schmuckgold dient vielfach auch zur Herstellung von Goldrubinglas; am besten eignen sich österreichische Dukaten mit 98,6 % Gold und 1,4 % Kupfer, deutsche und französische Goldmünzen enthalten 90 % Gold und 10 % Kupfer (nebst Spuren von Silber). Das Schmuckgold ist je nach seinem Karat- oder Feingehalt bezüglich des Goldwertes sehr verschieden und enthält viel Silber oder Kupfer.

Das Münzgold kann, in Königswasser gelöst, zur Herstellung von Goldrubin unmittelbar verwendet werden, da der geringe Kupfergehalt im allgemeinen nicht schadet. Dagegen empfiehlt es sich bei Schmuckgold, aus der Königswasserlösung zuerst den unlöslichen Rückstand von Chlorsilber abzufiltrieren, aus dem Filtrat bei größerem Kupfergehalt das Gold mit Eisenvitriol abzusecheiden und dann von diesem reinen Gold eine Lösung in Königswasser zu verwenden.

Über die Herstellung solcher reiner Goldpräparate und die Aufarbeitung von goldhaltigen Rückständen siehe ausführliche Mitteilungen in dem Abschnitt „Glasmalerei“.

9. Selenpräparate.

Das rote und schwarze metallische Selen erkennt man daran und kann es zugleich auch auf Reinheit prüfen, daß es bei starkem Erhitzen vollständig verdampft unter Bildung eines gelblichen Rauches, wobei ein eigentümlicher Geruch nach faulendem Rettich auftritt und die Dämpfe mit hellvioletterm Licht zu Selen-dioxyd verbrennen.

Das selenigsaure Natrium — fast immer handelt es sich um dieses Präparat, auch wenn es als selensaures Natrium oder Selenatrium bezeichnet wird — muß bereits in Wasser leicht und vollständig löslich sein und ist weiter daran zu erkennen, daß es aus seiner Lösung mit Zinnchlorür oder schwefliger Säure das Selen als rotes Pulver abscheidet, und zwar muß es 45,7 % Selen enthalten.

Nach einer Abhandlung „Das Entfärbungsmittel Selen“ von Dipl.-Ing. W. Frommel in der „Keram. Rundschau“ 1917, Nr. 15 bis 17, enthalten die Selenpräparate zuweilen wertlose Beimengungen von Soda, Baryt usw.; der Verf. selbst konnte in zahlreichen Präparaten verschiedenster Herkunft allerdings nur geringe Mengen von Sand und Spuren von Blei finden. Die quantitative Untersuchung ist sehr einfach: Man löst das Selen in konzentrierter Salpetersäure, dampft mit dieser und darauf mit konzentrierter Salzsäure einigemal ab und fällt aus dieser Lösung das Selen mit schwefliger Säure, deren Überschuß durch Kochen entfernt wird. Das gefällte schwarze Selen wird auf einem Filtriertiegel gesammelt und gewogen. Selenigsaures Natrium wird unmittelbar in verdünnter Salzsäure gelöst und, wie angegeben, weiter behandelt. — Sehr viele der käuflichen Entfärbungsmittel enthalten Selen; bei ihrer Untersuchung ist vor allem darauf zu achten, ob nicht gleichzeitig ein Oxydationsmittel, wie Salpeter u. dgl., beigemischt ist, wodurch natürlich das Pulver wertlos würde.

Auch rotes Kadmiumselenid (Kadmiumrot) kommt im Handel vor, wenn auch selten als Glasfärbemittel, sondern für Glas-malerfarben verwendet.

10. Schwefel und Schwefelverbindungen.

Manchmal wird elementarer Schwefel in Form von gelben Schwefelblumen verwendet; diese sind an ihren bekannten Eigenschaften beim Verdampfen und Verbrennen leicht zu erkennen; hierbei darf reiner Schwefel keinen Rückstand hinterlassen.

Als Schwefelverbindungen dienen manchmal gelbes Schwefelkadmium, rotes Schwefelantimon usw. Der Schwefelgehalt wird beim Erhitzen mit Säuren als H_2S oder durch die Iodparreaktion erkannt, während die betreffenden Metalle durch die gewöhnliche Untersuchung festgestellt werden müssen.

11. Arsen- und Antimonpräparate.

Meistens wird Arsenik als Pulver oder in Stücken verwendet, selten das graue metallische Arsen; sie sind leicht beim Erhitzen am Arsenikrauch, sowie am gelben H_2S -Niederschlag zu erkennen. Für farblose Gläser müssen sie frei von Eisen und Kupfer sein.

Bei Arsenikersatzstoffen handelt es sich auch um leicht flüchtige oder zersetzliche Salze, wie Kochsalz, Glaubersalz, Salmiak, Hirschhornsalz, Flußspat, Kieselfluornatrium usw.

Als Antimonpräparate wird meist das weiße Antimonoxyd, seltener das schwarze metallische Antimon verwendet (fälschlich Antimonium crudum geheißen, welcher Name dem rohen Schwefelantimon zukommt). Nachweis und Untersuchung der Antimonverbindungen ist auszuführen nach den besonderen Methoden, wobei darauf zu achten ist, daß auch noch andere Antimonpräparate, wie antimonigsaure Alkalisalze (Leukonin), im Handel sind.

12. Salpeter und Salpeterersatzstoffe.

Meist werden in der Glasindustrie die raffinierten Sorten von Kalisalpeter (Konversionssalpeter) und Natronsalpeter (Chilesalpeter) verwendet.

Für die Bewertung des Salpeters ist allein der Gehalt an salpetersaurem Alkali maßgebend; doch sind die Nebenbestandteile, wie unlöslicher Rückstand, Feuchtigkeit, Chloride und Sulfate, auch wohl Chlorate und Jodate, meist in so geringer Menge vorhanden, daß sie nicht schädlich wirken.

Natronsalpeter. Der rohe Chilesalpeter wird nach einer besonderen technischen Salpeterprobe, der sogenannten Refraktionsmethode bestimmt (wofür Näheres bei Lunge zu finden ist). Der in der Glasindustrie gebräuchliche raffinierte Natronsalpeter enthält 95 - 97 % NaNO_3 , kann einige Prozent KNO_3 haben, ferner H_2O , in Wasser unlöslichen Rückstand, Chloride und Sulfate; auf etwaige färbende Schwermetalle, wie Eisen, ist zu achten.

Wasser bestimmt man in 10 g Durchschnittsmuster bei 120°; Chlorid in 10 g durch Titration mit $\frac{n}{10}$ -Silberlösung oder auch gravimetrisch in 100 g; Sulfat in 50 g der mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit Chlorbarium (Vorsicht, daß kein BaNO_3 mit ausfällt), erforderlichenfalls Kali mit Platinehlorid nach mehrmaligem Eindampfen mit Salzsäure. Die übrigen Verunreinigungen sind für die Zwecke der Glasindustrie meist ohne Bedeutung. Der eigentliche Gehalt an Nitrat oder frei werdendem Sauerstoff, der ja bei der Verwendung allein in Betracht kommt, wird am zweckmäßigsten mit Lunges Gasvolumeter geprüft. Eine Eisenprobe wird wie gewöhnlich ausgeführt.

Zum Vergleich seien zwei vollständige Analysen von Natronsalpeter mitgeteilt (siehe die Uebersicht S. 54).

Kalisalpeter wird meist durch Konversion aus Kalisalzen und Natronsalpeter gewonnen und ist sehr rein; er enthält höchstens 0,005 % NaCl und 0,003 % Unlösliches, allerdings kann Perchlorat

Rohes Natriumnitrat.		Raffiniertes Natriumnitrat.	
Wasser und Organisches	2,33	Wasser	1,93
Na-Nitrat	87,43	Na-Nitrat	96,82
K-Nitrat	7,20	K-Nitrat	0,75
K-Nitrit	0,01	K-Nitrit	—
K-Chlorid	1,70	K-Chlorid	0,35
K-Jodid	0,23	K-Jodid	0,02
Ca-Karbonat	0,01	Ca-Karbonat	0,001
Mg- "	0,15	Mg- "	—
Mg-Sulfat	0,55	K-Sulfat	0,10
Fe ₂ O ₃ , löslich	0,005	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,003
Al ₂ O ₃ , "	0,006		
Unlösliche { Fe ₂ O ₃	0,005	Unlösliche Rückstände	0,008
Rückstände { Al ₂ O ₃	0,017		
SiO ₂	0,105		
Fe ₂ O ₃ insgesamt	0,010	Fe ₂ O ₃ insgesamt	0,001

bis 0,5 % vorhanden sein; der Feuchtigkeitsgehalt soll nicht über 0,25 % betragen. Die Untersuchung selbst geschieht wie beim Natronsalpeter.

Zu beachten ist, daß auch Kalk- und Barytsalpeter vorkommen; bei diesen wäre vielleicht eine Kalk- bzw. Barytbestimmung nötig für die Einrechnung in den Glassatz, andererseits eine Nitratprobe.

Salpeter-Ersatzstoffe.

Hierbei handelt es sich vor allem um Superoxyde (meist BaO₂, selten Na₂O₂), Chlorate und Perchlorate der Alkalien, Arsenpräparate, Permanganat, selten überschwefel- oder überborsäure Salze. Sämtliche der nachfolgend besprochenen wichtigsten Präparate hat Verf. selbst in verschiedenen Mustern untersucht und bei Glasschmelzversuchen im Laboratorium und im Fabrikbetrieb geprüft; alle Einzelheiten siehe in des Verf. diesbezüglichen Veröffentlichungen im „Sprechsaal“ 1916 und 1917 (auch als Sonderdrucke erschienen).

Die chlorsauren und überchlorsauren Alkalien dürfen nicht verwechselt werden mit den gewöhnlichen Chloralkalien, denen keine oxydierende Wirkung zukommt. Das Kaliumchlorat bildet weiße Blättchen, in Wasser löslich; es ist, wie Salpeter, leicht schmelzbar und leicht sauerstoffabgebend, weshalb es auch daran zu erkennen ist, daß es auf glühender Kohle stark verpufft; anderer-

seits unterscheidet es sich vom Salpeter dadurch, daß einige Körnchen, mit etwas Schwefelpulver gemischt, beim Reiben heftig explodieren (Vorsicht!). — Das überchlorsaure Kalium ist ein weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver, es zeigt auf glühender Kohle ebenfalls sehr lebhaftere Verbrennungserscheinungen.

Bariumsuperoxyd (BaO_2) ist ein rein weißes Pulver, als technisches Produkt von hellgrauer Farbe, unlöslich in kaltem Wasser, luftbeständig. Wie Salpeter, oxydiert es glühende Kohle sehr lebhaft, ferner entwickelt es mit Salzsäure beim Auflösen Chlorgas. Der Nachweis des Ba geschieht in der HCl-Lösung mittels der grünen Flammenfärbung und mit Schwefelsäure (Sulfatniederschlag!); die Handelsprodukte sind auf unlöslichen Rückstand und Eisen zu prüfen. Eine technische, auf gravimetrischem Wege ausgeführte Analyse eines Handelspräparates ergab folgendes:

Bariumoxyd (BaO)	86,8 %
Unlöslicher Rückstand	2,5 „
Tonerde + Eisenoxyd	0,5 „
Aktiver Sauerstoff	7,3 „
Kohlensäure	3,1 „
Wasser	0,4 „

Danach berechnet sich die Zusammensetzung des Präparates zu: 77,3 % Bariumsuperoxyd, 13,9 % Bariumkarbonat, 6,2 % Bariumoxyd nebst den obigen Verunreinigungen. Das Präparat enthält keine schädlichen Nebenbestandteile, doch müßte es hinsichtlich BaO_2 hochprozentiger sein.

Zur Bewertung für die Glasschmelzerei genügt die titrimetrische Bestimmung des BaO_2 -Gehaltes, wie sie Trendwell angibt, dazu vielleicht noch eine Eisenprobe.

Übermangansaures Kalium ist ebenfalls schon als Salpeterersatz empfohlen worden, doch kann es wegen seiner färbenden Wirkung nur in kleinen Mengen verwendet werden. Es ist leicht erkenntlich, indem es beim Auflösen in Wasser die bekannte tiefviolette Chamäleonlösung gibt, welche beim Erhitzen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung verschwindet.

Arsenpräparate, wie z. B. der „Salpeterersatz Schott“, ein weißes, in Wasser lösliches Pulver. Leitet man in die salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff ein, so bekommt man gelbes Schwefelarsen. Es handelt sich um eine an Sauerstoff reiche Arsenverbindung, welche die Eigenschaften von Salpeter und Arsenik in sich vereinigt.

Zusatz: Die Selbstherstellung von Farbpräparaten.

Im allgemeinen wird heutzutage der Glashütttenchemiker selten in die Lage kommen, Glasfärbungs- und Entfärbungsmittel oder andere Präparate für den Schmelzbetrieb selbst herzustellen, da diese von den chemischen Fabriken in genügender Reinheit geliefert werden. Immerhin muß man aber große Vorsicht beim Einkauf walten lassen und die nötige Gewähr verlangen, ferner oft wenigstens einfache Prüfungsbestimmungen nach den eben angegebenen Verfahren machen.

Trotzdem kann es vorkommen, daß bestimmte Präparate aus irgendeinem Grunde einmal im Fabriklaboratorium hergestellt werden sollen. So wäre es z. B. nicht unangebracht, Mangansuperoxyd oder Nickeloxyd in sehr reinem Zustande für Entfärbung selbst herzustellen. Freilich müssen zu diesem Zwecke sehr reine Mangan- oder Nickelsalze oder auch metallisches Nickel vorhanden sein. So konnte Verf. sowohl durch Auflösen von metallischem Nickel in Salpetersäure und Ausfällung mit Ätznatron sehr reines, grünes Nickeloxydulhydrat herstellen, als auch durch scharfes Ausbrennen von salpetersaurem oder schwefelsaurem Nickel in eisternem Falle schwarzes Nickeloxyd, in letzterem Falle braungrünes Nickeloxydul (schwefelsäurefrei) erhalten. Auf eine genaue Beschreibung der Verfahren kann hier nicht eingegangen werden.

Andere, in der Glashütte noch heutzutage vorkommende chemische Arbeiten können sein: Die Herstellung einer Goldlösung, mit Sand eingedampft, für Goldrubin, die Darstellung von Zinnkrätze (Zinnoxidul) als Reduktionsmittel für Kupferrubin, das Kalzinieren von wasserhaltiger Borsäure, das Zusammenschmelzen von Borax mit Chromoxyd zwecks leichterer Löslichkeit des letzteren im Glase, die Herstellung von Entfärbungsmischungen, die Aufarbeitung von Edelmetall enthaltenden Rückständen zu reinen Präparaten.

Auch für diese präparativen Arbeiten muß von einer näheren Beschreibung abgesehen werden.

II. Abschnitt.

Untersuchung von Glassätzen, Kompositionen, Entfärbungsmischungen.

Probe- und Versuchsschmelzen.

Hierher würden in erster Linie die verschiedenen Berechnungen über die Glassätze gehören, doch sind diese aus besonderen Gründen in des Verf. „Monographie“ über Glas übernommen worden.

Bei den Untersuchungen von Glasgemengen, Kompositionen, Entfärbungsmischungen können natürlich nur einige Fingerzeige gegeben werden, wie man eine solche Untersuchung anzufassen hat und mit einfachen Proben zu einem praktisch genügenden Ergebnis kommen kann. Denn diese Mischungen sind so mannigfaltig, daß sich ein genauerer Untersuchungsgang in allgemein gültiger Weise nicht aufstellen läßt.

Im Anhang zu diesem Abschnitt wird angegeben, wie Glassätze, Kompositionen usw. durch Versuchsschmelzen ausprobiert werden können.

1. Glassätze.

Es kann der Fall eintreten, daß ein fertiges Glasgemenge auf seine einzelnen Bestandteile untersucht werden soll.

Qualitative Untersuchung. Zunächst wird festgestellt, welche Bestandteile hauptsächlich vorhanden sind. Hierbei kann man nach dem gewöhnlichen qualitativen Untersuchungsgang verfahren, wird jedoch in vielen Fällen mit Vorteil besondere abgekürzte Methoden anwenden. So wird zunächst schon die Farbe erkennen lassen, ob es sich um ein bleifreies oder bleihaltiges, d. h. mit roter Mennige versetztes, Gemenge handelt. Dann wird man prüfen, ob ein Glaubersalzhaltiges oder davon freies Gemenge vorliegt, indem man einen wässerigen Auszug mit Salzsäure ansäuert und Chlorbarium zusetzt: ein starker weißer Niederschlag weist auf Glaubersalz hin, während ein geringer Niederschlag auch von den oft in Pottasche oder Soda enthaltenen Sulfaten herrühren kann. Übrigens erkennt man viel Glaubersalz daran, daß das Gemenge

Koks- oder Kohleteilchen als Reduktionsmittel enthält. Endlich ist festzustellen, ob ein Farbglassatz vorliegt, was meist schon aus der Färbung des Gemenges zu ersehen ist. Genaueren Aufschluß über die Art der Farbstoffe erteilt eine kleine Schmelzprobe in der Boraxperle oder eine größere Schmelzprobe im Versuchsofen, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Soda zwecks leichter Schmelzbarkeit.

Der allgemeine Untersuchungsgang wird folgendermaßen ausgeführt: Man behandelt zuerst mit Wasser, wobei die Alkalien (Soda, Pottasche, Glaubersalz) in Lösung gehen, den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, wobei Kalk, Baryt unter Aufbrausen, Mennige unter Chlorentwicklung gelöst werden; ein dann verbleibender Rückstand ist Sand, Kohle und andere unlösliche Bestandteile. Die verschiedenen Auszüge und Rückstände werden weiter untersucht. Sind noch seltenere Schmelzmaterialien, wie Zinkoxyd, Borax, Salpeter, sowie Gesteine oder Farbstoffe vorhanden, so müssen die besonderen Verfahren angewandt werden.

Quantitative Analyse. Diese wird nach den gewöhnlichen Verfahren ausgeführt, obwohl auch hier oft einfache Methoden angewendet werden können. In den Fällen, in denen keine große Genauigkeit verlangt wird, kann man nach folgenden Beispielen vorgehen, nachdem man ein fein gemahlenes Durchschnittsmuster genommen hat.

1. Beispiel: Soda-Kalkgemenge, von dem man von vornherein weiß oder durch die qualitative Untersuchung ermittelt hat, daß es nur aus Soda, Kalk und Sand besteht. Man wägt 100 g ab, behandelt, wie oben angegeben, zuerst mit heißem Wasser, in dem sich die Soda löst, der Rückstand wird getrocknet und gewogen und ergibt aus der Differenz den Sodagehalt. Dann wird der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt und der Kalk ausgezogen und so das Gewicht von Kalk und Sand gefunden. Nötigenfalls wird in der 100 g-Probe vor der Untersuchung durch Trocknen noch der Feuchtigkeitsgehalt bestimmt, der hauptsächlich auf die Soda entfällt.

2. Beispiel: Pottasche-Blei-Glasgemenge aus Pottasche, Mennige, Sand. Wie vorher wird in einer 100-g-Probe zunächst die Feuchtigkeit bestimmt, dann mit heißem Wasser behandelt, wobei Pottasche, auch Salpeter usw., in Lösung gehen, der Rückstand wie vorher bestimmt und berechnet. Aus letzterem wird die Mennige mit Salzsäure oder besser mit Salpetersäure + Oxalsäure herausgelöst (weil das Bleichlorid schwer vollständig vom Sand zu trennen ist) und dann der Rückstand als Sand bestimmt.

3. Beispiel: Glaubersalzglas mit Kohle. Man behandelt das abgewogene Gemenge auch mit Wasser und Salzsäure, der getrocknete Rückstand ergibt das Gewicht von Sand + Kohle; er wird dann scharf ausgeglüht, wobei die Kohle verbrennt, dann wieder gewogen. So wird das Gewicht des reinen Sandes (allerdings mit etwas Kohlenasche) erhalten; der Gewichtsverlust ergibt den Gehalt an Reduktionskohle.

Nachfolgend seien noch einige Beispiele aus der analytischen Praxis des Verf. erwähnt.

4. Beispiel: Ein Kristallglasgemenge sollte auf seine annähernde Zusammensetzung, dazu noch auf einen die Glasgalle verzehrenden chemischen Stoff geprüft werden. Das Gemenge ist rot gefärbt, enthält also Mennige; bei einer Schlammprobe mit Wasser setzt sich über dem Sand noch eine rötliche Schicht ab, jedenfalls von der Mennige. Das Gemenge braust mit Säuren stark auf, mit Salzsäure behandelt, verbleibt außer dem Sand ein geringer weißer Rückstand (PbCl_2), mit Salpetersäure ein schwarzer Rückstand (PbO_2). Ein wässriger Auszug braust mit Säure auf (enthält also kohlensaure Alkalien), gibt mit BaCl_2 keinen Niederschlag (also keine Sulfate), mit AgNO_3 nur schwache Trübung (also fast keine Chloride). Eine weitere Untersuchung ergab noch die Anwesenheit von viel Kalium und nur wenig Natrium. Nun folgte die quantitative Untersuchung: 100 g wurden mit Wasser erhitzt, die Lösung abgegossen, der Rückstand getrocknet und gewogen: 61,3 g, also 28,7 % Alkalien, wohl hauptsächlich Pottasche. Der Rückstand wurde mit heißer Salzsäure ausgezogen (CO_2 - und Cl -Entwicklung) und mit heißem Wasser gut ausgewaschen, wieder getrocknet und gewogen = 59,3 g Sand, also 12 % Kalk (vielleicht auch Baryt, Mennige). (In diesem HCl -Auszug wurde im einzelnen noch viel Kalk, kein Baryt, wenig Mennige qualitativ festgestellt, eine quantitative Bestimmung war nicht nötig.) Das Gemenge bestand also aus: 59,3 Sand, 12,0 Kalk + Mennige, 28,7 Pottasche; die Feuchtigkeit wurde noch eigens bestimmt. — Ein „die Glasgalle verzehrendes Chemikal“ wurde nicht gefunden, kann aber auch in einem solchen Gemenge nicht vorhanden sein, denn erstens sind keine Sulfate oder auch Chloride enthalten, die Glasgalle bilden könnten, und zweitens dürfen für ein Gemenge, das farbloses Kristallglas liefern soll, auch solche Stoffe nicht anwesend sein.

5. Beispiel: Wasserglassatz. Ein Gemenge aus viel Sand, einem weißen Pulver und schwarzen Körnern (Koks).

In Wasser ist das weiße Pulver löslich (jedenfalls Alkali), ebenso in Säuren ohne Aufbrausen (also keine kohlensauen Alkalien), dagegen gibt der Auszug starken Sulfatniederschlag (also jedenfalls nur Glaubersalz). Nun wurden 100 g Gemenge in heißem Wasser gelöst, der Rückstand Sand + Kohle getrocknet und gewogen: 56 g (eine gesonderte Bestimmung der Kohle war nicht erforderlich), also 44 g Glaubersalz.

Ein anderes zur Untersuchung eingesandtes Wasserglasgemenge enthält auch noch Glasscherben; deshalb wurde zuerst die ganze Probe gewogen: 290 g, dann die Scherben möglichst herausgelöst und gewogen = 15 g; das Gemenge enthält also etwa 5 % Scherben. In dem von Scherben befreiten Gemenge wurden in 100 g etwa 48 g Sand, 2,5 g Kohle, 48 g Glaubersalz (mit 2 % Wasser) gefunden.

2. Kompositionen, Fritten.

Vielfach finden sich im Handel sogenannte Kompositionen, das sind Mischungen von Schmelzmaterialien und Chemikalien, vor allem zur Herstellung von Farbgläsern; sie enthalten entweder nur die auch sonst hierzu gebräuchlichen Farbstoffe in bestimmten Verhältnissen, dem gewünschten Farbton angepaßt, oder aber sie sind noch mit einer kleinen Menge von eigentlichen Schmelzstoffen, wie Sand und Kalk, oder auch zwecks besserer Löslichkeit im Glasflusse mit Mennige, Borax usw. versetzt. Zuweilen kommen solche Kompositionen auch schon bis zu einem gewissen Grade gefritten vor. Der Wert solcher Mischungen hängt in erster Linie von dem Gehalt und der Reinheit der färbenden Bestandteile ab, erst in zweiter Linie kommen die Zusätze in Betracht.

Die qualitative Untersuchung solcher Kompositionen erfolgt nach den gewöhnlichen Methoden; sehr vorteilhaft sind Vorproben auf trockenem Wege, Boraxperle, Schmelzprobe. Ist bekannt, für welchen Farbton die Komposition hergestellt ist, so kann man schon daraus einen Schluß ziehen, welche Chemikalien mit großer Wahrscheinlichkeit an- oder abwesend sind. Zur Feststellung der Nebenbestandteile kann man ähnlich wie bei den Glassätzen verfahren: Man versucht, in Wasser oder Säuren zu lösen, wobei auch schon die Schlammprobe manche Fingerzeige gibt. Fritten müssen mit Soda, Bisulfat oder Flußsäure aufgeschlossen werden.

Die quantitative Untersuchung ergibt sich aus den qualitativen Vorproben.

Beispiel: Violettkomposition für Kristallglas. In Betracht kommt also Braunstein, auch etwas Nickel- und Kobaltoxyd.

Die Probe ist von dunkler Farbe, in Salzsäure unter starker Cl-Entwicklung löslich, wobei sich zuerst weißes Bleichlorid abscheidet, das in heißem Wasser löslich ist. Die weitere qualitative Untersuchung zeigte, daß nur Braunstein und Mennige vorhanden sind, und zwar in sehr reinem Zustande, ohne Eisen, Kobalt usw. Deshalb wurde zur quantitativen Analyse eine Probe von etwa 2 g in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht und so das Blei als Sulfat bestimmt und als Mennige berechnet: 50,1 %, der Rest von 50 % als Braunstein angenommen.

3. Entfärbungsmischungen.

Vielfach werden die gebräuchlichen Entfärbungsmittel, wie Braunstein, Nickeloxyd und Selenpräparate nicht in reinem Zustande gehandelt oder verwendet, sondern es finden sich Mischungen dieser Chemikalien entweder allein, wie z. B. Braunstein mit etwas Kobaltoxyd, oder es werden die Entfärbungsmittel, besonders die in kleinen Mengen anzuwendenden Nickel- und Selenpräparate mit noch anderen Stoffen, wie Kalk und Sand, verdünnt, damit sie leichter abgewogen werden können — manchmal liegt natürlich auch eine absichtliche „Streckung“, um nicht zu sagen „Verfälschung“ vor. Oft werden auch noch andere oxydierende oder reduzierende Zusätze, wie Salpeter und Arsenik, gemacht oder zur besseren Lösung Borax zugesetzt, worauf also ebenfalls zu achten ist; besonders Borsäure oder Borax wird am besten in einem wässrigen Auszug erkannt (auskristallisierte Borsäureschuppen, grüne Flammenfärbung), da Bor in Farbmischungen durch die Flammenfärbung schwer zu erkennen ist.

So eignet sich z. B. für die elementare Form des roten oder schwarzen Selen, welches nicht hygroskopisch ist, am besten Marmormehl, auch Soda als Verdünnungsmittel, dagegen für das wasseranziehende selenigsaure Natrium am besten Sand. Die Mischung wird am besten 0,2—0,5-prozentig gemacht, d. h. 2—5 g Selenpräparat auf 1000 g Verdünnungsstoff. — Bei der Untersuchung von Selen enthaltenden Entfärbungsmischungen ist darauf zu achten, daß neben Selen nicht gleichzeitig ein Oxydationsmittel, wie z. B. Salpeter, beigemischt ist, wodurch das Pulver wertlos würde, da Selenverbindungen umgekehrt ein Reduktionsmittel, wie Arsenik, brauchen, dessen Beimischung nur günstig wirkt.

Bei der Untersuchung der Entfärbungsmischungen kann man vielfach schon aus dem Aussehen und der Farbe einen Schluß auf die An- oder Abwesenheit einzelner Präparate ziehen (schwarze Farbe weist auf Braunstein oder Nickeloxyd hin, grüne

Farbe auf Nickeloxydhydrat, weiße Farbe auf selenigsaures Natrium usw.). Zur Feststellung der Beimischungen werden oft mit Vorteil die bei Glassätzen und Kompositionen angegebenen einfachen Verfahren angewendet: Boraxperle, Schmelzversuch, Schlammprobe leisten gute Dienste.

Wie man bei solchen Untersuchungen vorgehen kann, sollen einige Beispiele aus der analytischen Praxis des Verf. zeigen.

1. Beispiel: Von einer Entfärbungsmischung war bekannt, daß sie aus grünem Nickeloxyd und selenigsaurem Natrium mit Sand als Verdünnungsmittel bestand, nur sollte das Verhältnis der Bestandteile annähernd festgestellt werden. Hierzu wurde eine Probe von 50 g in Salzsäure gelöst und der verbleibende Rückstand von Sand getrocknet und gewogen: 33,63 g = etwa 67 $\frac{1}{100}$. In der abgegossenen Flüssigkeit wurde mit Zinn- salz das Selen abgeschieden, getrocknet und gewogen: 4,48 g metallisches Selen = etwa 9 g oder 18 $\frac{1}{100}$ selenigsaures Natrium; es verbleiben also noch etwa 15 $\frac{1}{100}$ grünes Nickeloxyd. Eine solche Untersuchung ist selbstverständlich nicht genau, genügt aber oft vollständig für technische Zwecke.

2. Beispiel: Eine graue, von kleinen violetten Kristallen durchsetzte Entfärbungsmischung. Eine Probe, mit Wasser behandelt, löst sich teilweise auf mit stark violetter Farbe, was nur auf Kaliumpermanganat schließen läßt; andererseits bleibt ein hellgrauer Rückstand, der sich als kaolinhaltiger Sand erwies. Nun wurde eine Probe von 10 g mit Salzsäure erwärmt bis zur Zersetzung des Permanganats, die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der sandige Rückstand getrocknet und gewogen: 5 g = 50 $\frac{1}{100}$; also enthält das Präparat auch 50 $\frac{1}{100}$ Permanganat als allein wirksames Entfärbungsmittel.

Anhang: Probe- und Versuchsschmelzen im Laboratoriumsversuchs- und im Glashütten- schmelzofen.

Oft kommt der Glashüttenchemiker in die Lage, von bestimmten Glassätzen, besonders Farbgläsern, Probe- und Versuchsschmelzen anzustellen, sei es, daß die chemische Zusammensetzung oder die färbende Wirkung einzelner Stoffe erkannt oder ein fertig geschmolzenes Glas auf seine chemisch-physikalischen Eigenschaften geprüft werden soll. Zunächst sei hier die Ausführung solcher Versuche angegeben, zum Schluß ihr Wert besprochen.

1. Probeschmelzen in Laboratoriumsversuchsöfen.

Als hierzu geeignete Öfen kommen in Betracht:

Der Kokserschmelzofen, als der einfachste Apparat, bei welchem der Heiz- gleichzeitig der Schmelzraum ist, indem der Schmelztiegel unmittelbar in den Koks gestellt wird. Vorteile sind Einfachheit und Billigkeit des Betriebes, Nachteile sind das umständliche Nachfüllen von Brennstoff, leichte Verunreinigung der Schmelze, nicht allzu hohe Temperatur. — Dagegen läßt sich eine große Schmelzhitze erzeugen unter Verwendung von Kokserschmelzöfen mit Gebläse. Die Bauweise solcher Öfen ist allgemein bekannt.

Schmelzöfen mit Petroleumgebläseheizung sind außerordentlich leistungsfähig; auch an Orten mit Gas wird man sie gern benutzen. Sie können vorteilhaft an jedem beliebigen Platze aufgestellt werden und brauchen meist keinen Anschluß an einen Schornstein. Zum Schmelzen von bleihaltigen Gläsern, besonders Glasmalerflüssen, sind sie ebenfalls zu empfehlens, da nicht so leicht Reduktionserscheinungen auftreten.

Leuchtgasöfen sind, wo Leuchtgas zur Verfügung steht, im allgemeinen am bequemsten. Eine geeignete Ausführung ist der Seger-Heinecke-Ofen, bei dem die Heizung durch acht Bunsenbrenner geschieht, so daß man nach Belieben eine oxydierende und reduzierende Flamme erzielen kann. Der Apparat ist zunächst als keramischer Brennofen gebaut, bewährt sich aber auch zum Schmelzen von Gläsern und Farbflüssen, wobei man die Schamottemuffel mit einem entsprechend großen Tiegel vertauscht, während für Gläser gewöhnliche Tiegel, für Farbflüsse sog. Tropftiegel verwendet werden.

Gasolinöfen sind sehr geeignet für Orte, die keine Leuchtgasanstalt besitzen; für den vorigen Gasofen ist dann ein Gasolinapparat für 30—40 Flammen nötig.

Elektrische Schmelzöfen, z. B. der elektrische Frittenschmelzofen von Rieke-Simonis, der während des Schmelzens 1½ Kilowatt braucht, sind aus ökonomischen Gründen nur da zu empfehlen, wo höchste Temperaturen verlangt werden oder andere Heizquellen versagen.

Auf eine nähere Beschreibung der einzelnen Öfen sei hier nicht eingegangen; eine solche mit zahlreichen Abbildungen findet sich in dem in der gleichen Sammlung erschienenen „Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie“ von Dr. H. Bollenbach.

Die Probeschmelzen in Laboratoriumsöfen werden im wesentlichen folgendermaßen ausgeführt: Das Gemenge des zu erschmelzenden Glassatzes oder Farbflusses wird sehr fein gemahlen

oder aus nur feinst pulverisierten, vollständig trockenen Rohstoffen hergestellt, gut gemischt und in den bereits vorgewärmten Tiegel eingelegt. Dann wird das Gemenge gut durchgeschmolzen, bis das entstandene Glas frei von Blasen und Knoten ist; man kann das leicht erkennen, wenn man mit einem reinen Eisenstab eine Probe aus dem Tiegel nimmt und einen Faden von dem anhaftenden Glas zieht, der nicht mehr rauh oder blasig sein darf. Auch kann man bei diesem Probeziehen mit dem Eisenstabe die Schmelze einige Male rasch durchrühren, wodurch sie homogen wird. Eine mehrmalige Einlage wird meist nicht gemacht. Natürlich wird man auch sonst die Schmelze von Anfang an genau beobachten, um ein Urteil über das Verhalten des Gemenges beim Schmelzprozeß zu gewinnen, z. B. ob die Schmelze ruhig fließt oder stark schäumt, ob eine besondere Gasentwicklung stattfindet, wie lange das Niederschmelzen, das Läutern usw. dauert. Ist das Glas vollständig durchgeschmolzen und genügend dünnflüssig, so kann man mit ihm, falls wenigstens 1 kg zur Verfügung steht, auch verschiedene kleine Versuche über die Formbarkeit ausführen oder auch für spätere Untersuchungen kleine Glaskölbchen daraus herstellen. Einen Teil des Tiegelinhaltes gießt man am besten in kleine viereckige, vorher gut angewärmte Eisenformen; so erhält man flache Prismen, welche auf zwei gegenüberliegende Flächen angeschliffen werden und dann zur Beurteilung des Glases auf Farblosigkeit oder auf einen bestimmten Farbton sehr brauchbar sind. Zur Kühlung dieser Glasstücke, sofern es nötig ist, findet man meistens einen geeigneten Platz im Schmelzofen selbst während des Abgehens. Soll die Schmelze fein pulverisiert werden, z. B. bei Farbflüssen, so gießt man den ganzen Tiegelinhalt in dünnem Strahl in ein Gefäß mit kaltem Wasser; dadurch wird die Schmelze rasch abgekühlt („abgeschreckt“) und läßt sich dann leicht feinmahlen. Noch besser verwendet man in solchen Fällen die sogenannten Tropftiegel; diese besitzen am Boden eine kleine Öffnung, welche beim Einfüllen des Gemenges mit einer Kugel aus Schamotte verschlossen wird. Ist aber das Gemenge durchgeschmolzen, dann steigt die Kugel infolge ihres jetzt geringeren spezifischen Gewichtes in die Höhe, wodurch die Öffnung frei wird und das Glas ausfließen kann, und zwar in ein darunter stehendes, mit Wasser gefülltes Gefäß. (Über die Prüfung von Glassätzen durch Schmelzproben siehe auch noch einen Abschnitt in dem Buch „Die farbigen usw. Gläser“ von P. Randau, S. 186 ff.)

Verf. hat viele Probeschmelzen von Gläsern meist in einem Koksschmelzofen, seltener in einem Petroleumgasofen ausgeführt,

da Leuchtgas nicht zur Verfügung stand. Die Ausführung solcher Versuche ist aus folgenden Veröffentlichungen des Verf. zu ersehen: „Glasschmelzversuche mit Antimonverbindungen“, „Schmelzversuche mit BaO_2 als Salpeterersatz“, „Kaliumchlorat und -perchlorat als Salpeterersatz“, „Über die Entfärbung von Glas mit Salpeter und Arsenik“. (Zu beziehen als Sonderdrucke vom „Sprechsaal“.)

Ferner hat z. B. Dr. Singer, über den Einfluß von Tonerde auf die Schmelzbarkeit der Gläser, Probeschmelzen angestellt in der Weise, daß er mit jedem Glassatz sechs verschiedene Kapseln eines Porzellanbrennofens anfüllte und so bei verschiedenen hohen Temperaturen schmelzen konnte; dieses Verfahren hat den Vorteil, daß man die einzelnen Schmelzvorgänge bei den verschiedenen Temperaturen auch nachträglich noch beobachten und vergleichen kann. (Siehe „Keramische Rundschau“ 1915 und 1917. Weitere Versuche siehe „Selen als Färbemittel“ im „Sprechsaal“ 1912 und 1914 und „Beiträge zur Herstellung von Schwarzglas“ im „Sprechsaal“ 1913.)

2. Probeschmelzen im Glashüttenschmelzofen.

Viel wertvollere und der Praxis weit mehr angepaßte Ergebnisse erzielt man durch Probeschmelzen in einem Glashüttenschmelzofen. Am bequemsten ist es natürlich, wenn ein eigener kleiner Versuchsofen zur Verfügung steht. Da dies aber meist nicht der Fall ist, so kann man mit großem Vorteil bei Hafenöfen die sogenannten Satzel, d. h. die kleinen Tiegel, benutzen, welche meist an den Stirnseiten des Ofens stehen. Will man mehrere kleine Probeschmelzen nebeneinander ausführen, so stellt man kleine Tiegel entweder auf das Gefäß des Ofens oder auf eine Schamotteplatte, die man über einen vielleicht gerade einige Tage leer gehenden Hafen legt, wie dies Verf. vielfach bei seinen Versuchen gemacht hat. Die Tiegel müssen natürlich vorher gut aufgetempert und dann so eingestellt werden, daß man zum Einlegen, Probziehen usw. leicht heran kann. Für die Bewertung der Schmelzproben ist es wichtig, daß man um so eher dem Großbetrieb nahekommende Ergebnisse erzielt, je größer die Probetiegel sind, und je mehr man die Schmelze hinsichtlich des Einlegens, Niederschmelzens, Läuterns usw. dem Großbetriebe anpaßt. Allgemeine Regeln lassen sich hier nicht aufstellen, man muß sich hier nach dem einzelnen Fall richten.

Verf. hat zahlreiche Versuchsschmelzen in einem Glasschmelzofen ausgeführt, und zwar meist in kleinen Tiegeln, die bei einmaliger Einlage 3—4 Pfd. Gemenge faßten; eine Anzahl Proben

wurden aber auch in Satzeln oder großen Glashäfen gemacht. Näheres siehe in den betreffenden Veröffentlichungen: „Schmelzversuche mit Salpeterersatz Schott“ (Sonderdruck „Sprechsaal“ 1917), „Über den Einfluß von Tonerde auf die Schmelzbarkeit der Gläser“ („Keramische Rundschau“ 1917/1918), „Über Baryt beim Glas-schmelzprozeß“ (Sonderdruck aus „Österreichs Glas- und Keramik-industrie“ 1918).

Über andere in der früheren Zeit ausgeführte Versuchsschmelzen auf glastechnischem Gebiete sind u. a. folgende Veröffentlichungen erschienen: „Versuche über die Farbe von Natronkalkglas“ (besonders über die Entfärbung mit Braunstein, Antimonoxyd, Salpeter, Flußspat usw.) im „Sprechsaal“ 1912, „Über die Löslichkeit von Salzen im Glas“ im „Sprechsaal“ 1913.

3. Wert der Probe- und Versuchsschmelzen.

„Die Fortschritte in der Glasindustrie verdanken wir nur den Praktikern, die Theorie versagt in der Hüttenchemie fast immer. . . . Im Laboratorium gelingt mir jede Farbe aufs beste; komme ich jedoch damit in den Glasofen, da fällt unsere Kunst in den Dreck.“ — Diese drastische Äußerung stammt von einem Chemiker, der zugleich praktischer Glashüttenfechter war.

So gut in diesen Ausführungen viel Wahrheit steckt, so sicher sind die gemachten Schlußfolgerungen zu sehr verallgemeinert.

Ähnlich ist es auch mit der Kritik, welche der Amerikaner A. Silverman an den in glastechnischen Büchern enthaltenen Glassätzen geübt hat (Bericht siehe „Sprechsaal“ 1912, S. 689). Silverman hat mit Rubinglassätzen, die mit Gold, Kupfer oder Selen gefärbt waren, nach den in Büchern und Zeitschriften angegebenen Glassätzen bei Laboratoriumsversuchsschmelzen kein Rot erhalten können; in Rezeptbüchern seien überhaupt auch für andere Glas-sorten kaum Vorschriften zu finden, die eines Versuches wert seien. — Dieses Urteil ist bis zu einem gewissen Grade berechtigt und begründet teils darin, daß die glastechnische Literatur vielfach noch von chemisch wenig gebildeten Leuten stammt, teils aber auch darin, daß ein wirklich gutes Rezept wohl kaum veröffentlicht wird. Andererseits wird fast jeder, der zum ersten Male im Laboratorium rote Farbgläser herstellen will, ähnliche schlimme Erfahrungen machen wie der amerikanische Chemiker; denn mit dem besten Satz für Rubinglas erhält man kein schönes Rot, wenn man nicht auch die gerade bei diesen Gläsern mindestens ebenso wichtige, aber sehr heikle Behandlung der Schmelze versteht.

Aus diesen beiden Ansichten und den hierzu gemachten Bemerkungen ergibt sich schon, was von dem Wert der Probe- und Versuchsschmelzen zu halten ist. Probeschmelzen sowohl im Laboratoriumsofen, besonders aber im Glashüttenofen sind sicher sehr wertvoll, um zunächst über ein neues Rohmaterial, ein neues Glassatz, einen gewünschten Farbton usw. die ersten grundlegenden Aufschlüsse zu erteilen. Natürlich darf man diese Versuchsergebnisse nie restlos auf den Großbetrieb übertragen, da hier wiederum oft andere Schmelzbedingungen, wie größere Mengen der Gemische, andere Temperaturen, oft schädigende Flammenverhältnisse, längere Schmelzdauer usw., herrschen, die wieder ganz andere Ergebnisse hervorrufen können. Deshalb gilt es, für den einzelnen Fall alle Möglichkeiten zu erwägen, welche Schlüsse aus einer kleinen Probeschmelze auch für ihr Verhalten, z. B. im großen Glashafen, gezogen werden dürfen.

III. Abschnitt.

Untersuchung des Fertigproduktes Glas.

Die Untersuchung des fertiggestellten Glases kann sich hauptsächlich auf vier Punkte beziehen:

- A) auf die chemische Zusammensetzung,
- B) auf die chemischen Eigenschaften,
- C) auf die physikalischen Eigenschaften,
- D) auf Glasfehler.

Bei den einschlägigen Untersuchungen werden zwar im allgemeinen auch die sonst üblichen Verfahren angewendet, doch treten gerade bei der Analyse oft besondere Fälle auf, oder es müssen eigenartige Verhältnisse berücksichtigt werden, weshalb sowohl die allgemeinen, als auch die besonderen Methoden hier vielfach genauer beschrieben werden müssen. — Für hauptsächlich theoretische Untersuchungen des Glases als Silikat sei auf das Werk verwiesen: „Die Arbeitsmethoden der Silikatchemie“ von Dr. R. Rieke.

A) Untersuchung der chemischen Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung eines Glases kann ziemlich genau aus dem Gemengesatz berechnet werden, wenn letzterer oder die Bestandteile der einzelnen Schmelzstoffe bekannt sind. Andererseits kann aber auch die Zusammensetzung durch eine chemische Analyse ermittelt werden, um z. B. den angewendeten Glassatz zu berechnen oder die chemisch-physikalischen Eigenschaften zu erkennen. Die Bestandteile, welche bei der chemischen Untersuchung in Betracht kommen, sind aus dem I. Abschnitt über die Schmelzmaterialien, Farbstoffe, Entfärbungs- und Läuterungsmittel ersichtlich. Bestimmt ist in jedem technischen Glase Kieselsäure als Hauptbestandteil vorhanden; auch die Zahl der anderen eigentlichen Glasoxyde in den gewöhnlichen Gläsern ist beschränkt (siehe des Verfassers Monographie). Dagegen können in den Spezialgläsern, wie auch in den Farbgläsern die Bestandteile sehr wechselnd sein. — Nachdem es sich bei der Untersuchung bloß um die qualitativen

Feststellung einzelner Bestandteile oder um eine teilweise oder vollständige quantitative Analyse handelt, müssen verschiedene Wege eingeschlagen werden.

1. Vorproben auf trockenem Wege mittels des Lötrohres oder Gebläses zur Unterscheidung von bleihaltigen und bleifreien Gläsern (mit annähernder Feststellung des Bleigehaltes), von Gold- und Kupferrubin, von Chrom- und Kupfergrün.

Werden Gläser verschiedener Zusammensetzung in Form von kleinen Splintern längere Zeit weich erhalten oder auch zu einem Kügelchen zusammengeschmolzen, so kann man hierbei wertvolle Schlußfolgerungen hinsichtlich der Bestandteile ziehen.

Besonders groß ist der Unterschied zwischen bleifreiem und bleihaltigem Glas. Hält man ein Stückchen farbloses bleifreies Glas, etwa von der Größe einer Linse, am Platindraht oder am Glasstäbchen angeschmolzen, etwa 1—2 Minuten in die Stichflamme, so bemerkt man nach dem Erkalten keine Veränderung. Wird jedoch bleihaltiges Glas ebenso behandelt, so findet man nach dem Erkalten die Oberfläche mit einem schwarzen, oft in Regenbogenfarben schillernden Überzug bedeckt (metallisches Blei). Aus der Stärke der Färbung kann sogar ein annähernder Schluß auf die im Glase enthaltene Bleimenge gezogen werden. Es gelingt so, in einem Glase noch $\frac{1}{4}\%$ Bleioxyd deutlich nachzuweisen. Dabei ist zu beachten, daß harte Gläser trotz eines größeren Gehaltes an Bleioxyd sich nur mit einer satten, grauen Haut überziehen¹⁾.

Bei roten Gläsern läßt sich durch die Flammenprobe leicht entscheiden, ob Gold- oder Kupferrubin vorliegt. Man erhitzt ein kleines Stückchen des roten Glases in einer Glasröhre und zieht beides zusammen in weichem Zustande etwas aus: Nach dem Erkalten der Probe ist die vom Gold herrührende Rotfärbung noch unverändert wahrzunehmen, während die roten Kupfergläser dann völlig farblos erscheinen, weil Kupfer viel leichter löslich ist als Gold.

Auch zwischen Grünfärbung durch Chrom und Kupfer kann unterschieden werden. Chromhaltiges Glas bleibt unverändert, während kupferhaltiges Glas nach dem Erkalten des zusammengeschmolzenen Tropfens an dessen Oberfläche teilweise oder gänz-

1) Beeinträchtigt wird die Probe durch einen größeren Gehalt an Arsen und Antimon, welche auch Schwarzfärbung verursachen.

lich durch abgeschiedenes Kupfer braunrot gefärbt ist. Ein Bleigehalt des Glases macht die Probe unsicher. (Eine ausführliche Darstellung dieser Vorproben auf trockenem Wege siehe in Posner's „Chemisch-technische Analyse“ II, 1, S. 189.)

2. Einfacher, kurzer Untersuchungsangang (mikrochemische Analyse) zur Feststellung der Hauptbestandteile oder der Glasart nach Mylius und Groschuff.

Die Untersuchung kann leicht in einer Stunde vollendet werden und verbraucht werden nur einige Milligramm, so daß der Glasgehalt erhalten bleibt.

Ein Tropfen 10 prozentiger Flußsäure wird auf das Glas gebracht: Sofortige Trübung zeigt Glas an, welches reich ist an erdigen oder schweren Oxyden (Kalk, Baryt, Blei- und Zinkoxyd) im Gegensatz zu metallarmen Gläsern.

Man benetzt das Ende eines Platindrahtes mit diesem Reaktionsprodukt und bringt ihn vorsichtig in eine nichtleuchtende Flamme. Ein flüchtiges grünes Aufleuchten zeigt mit Sicherheit Borsäure an; beim Glühen gibt sich Natrium durch die Gelbfärbung der Flamme zu erkennen; größere Mengen von Kalium sieht man zugleich mittels eines vor das Auge gehaltenen blauen Kobaltglases an der Violettfärbung der Flamme.

Zu dem obigen Reaktionsprodukt wird nun ein Tropfen Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelnatriumlösung gefügt: Schwarze Färbung (Bildung von schwarzem Schwefelblei) zeigt Blei an im Gegensatz zu bleifreien Gläsern, welche keine Färbung annehmen.

Nun läßt man nochmals einen Tropfen zehnprozentiger Flußsäure 5 Minuten auf das Glas einwirken, spült mit 3 cem Wasser in einen Porzellan-, besser Platintiegel und setzt darin so viel (etwa 0,1 g) doppeltkohlensaures Natrium hinzu, daß nach dem Aufbrausen ein kleiner Überschuß vorhanden ist. Nunmehr wird etwa 2 Minuten gekocht, bis sich ein Niederschlag abscheidet; nach dem Absetzen wird die Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag dreimal mit 3—5 cem Wasser ausgewaschen, 10 Tropfen verdünnte Salzsäure hinzugesetzt und zur Trockne verdampft. Der so verbleibende kleine Rückstand wird mit 3 cem Wasser und 2 Tropfen verdünnter Salzsäure behandelt und abfiltriert. Der jetzt verbleibende Rückstand ist die Kieselsäure des Glases, das Filtrat enthält die übrigen Bestandteile (außer Alkalien).

Das Filtrat wird, wenn die erste Probe die Anwesenheit von Blei ergeben hat, in vorher beschriebener Weise hiervon befreit.

und dient nun zur weiteren Untersuchung. Man versetzt es in einem kleinen Probegläschen mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und erhitzt: ein schwerer, weißer Niederschlag zeigt Baryt an.

Die, wenn nötig, filtrierte Lösung wird mit einem Tropfen von gelbem Blutlaugensalz versetzt: ein weißer, schleimiger Niederschlag weist Zinkoxyd aus; erscheint er bläulich, so ist etwas Eisen vorhanden.

Die nötigenfalls wiederholt filtrierte Lösung wird mit 3 Tropfen Ammoniaklösung zum Sieden erhitzt: Ein weißer, flockiger Niederschlag ergibt Tonerde. Die gegebenenfalls abermals filtrierte Lösung wird mit 1 Tropfen Oxalsäurelösung versetzt und langsam erwärmt: Nach 2 Minuten ist Kalk an der Entstehung einer weißen Trübung erkennbar. — Im Filtrat würde auf Zusatz von 2 Tropfen phosphorsaurem Natron die langsame Entstehung eines feinkörnigen Niederschlages Magnesia anzeigen.

Borsäure, Kali und Natron wurden schon anfangs erkannt. (Über die Originalabhandlung siehe „Deutsche Mechanikerzeitung“ 1910, S. 41.)

3. Die qualitative Analyse des Glases.

Hier führt im allgemeinen ein Aufschluß mit Flußsäure am schnellsten zum Ziel; denn auf Kieselsäure, welche sich hierbei als Siliziumfluorid verflüchtigt, braucht in technischen Gläsern nicht geprüft zu werden. Man gibt 1—2 g, bei der Prüfung auf in kleineren Mengen vorhandenen Stoffen, z. B. einzelnen Farbkörpern, wie Gold und Selen, oder Entfärbungsmitteln, wie Nickeloxyd, 5—10 g fein pulverisierten Glases in eine Platinschale, durchfeuchtet mit Wasser, versetzt dann mit reiner Flußsäure und rührt mit einem Platindraht um (aber vorsichtig, weil hierbei, je nach der Glasart und Stärke der Flußsäure, infolge plötzlicher Zersetzung heftiges Schäumen eintreten kann). Sodann verdampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, gibt nochmals etwas Flußsäure und diesmal auch etwas Schwefelsäure hinzu und verdampft wieder. Nun ist im allgemeinen für qualitative Zwecke die Zersetzung beendet. Man raucht die überschüssige Schwefelsäure ab, nimmt den Rückstand mit wenig konzentrierter Salzsäure auf, gibt dann heißes Wasser hinzu und erhitzt, bis eine klare Lösung eintritt.

Bleibt aber ein unlöslicher Rückstand, so ist dieser verursacht durch die Anwesenheit von Silber (Chlorsilber), Baryt (schwefelsaures Ba), Blei (schwefelsaures Pb), Zinn- und Antimonoxydhydrat (die letzteren gehen allerdings bei starkem Erhitzen

teilweise in Lösung); ferner kann der Rückstand, falls er gefärbt ist, noch Gold (violett) und Selen (rötlich) enthalten.

Dieser Rückstand kann folgendermaßen weiter untersucht werden.

1. Silber: Man erwärmt den Rückstand zunächst mit Ammoniak, wodurch das Chlorsilber in Lösung geht; im Filtrat säuert man mit Salpetersäure an, ein weißer Niederschlag zeigt Silber an, was zur Sicherheit durch die bekannten Reaktionen noch weiter geprüft wird.

2. Blei: Der Rückstand wird mit einer konzentrierten Lösung von essigsäurem Ammoniak gekocht, das Blei geht in Lösung und wird hier weiter nachgewiesen.

3. Barium: Der verbleibende Rückstand wird mit Sodalösung gekocht, abfiltriert und nach dem Auswaschen mit Salzsäure behandelt, wodurch das gebildete Bariumkarbonat in Lösung geht und dann im Filtrat noch weiter untersucht wird.

4. Selen: Der Rückstand wird, wenn seine rötliche Farbe auf Selen schließen läßt, mit konzentrierter Salpetersäure zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Zinnchlorür oder schwelliger Säure versetzt; dann entsteht sofort ein deutlicher roter Niederschlag oder wenigstens eine ziegelrote Färbung von Selen. — Ein noch empfindlicheres Verfahren ist das von Dragendorff, indem Kodein in schwefelsaurer Lösung durch die geringste Spur von Selen intensiv grün gefärbt wird (damit läßt sich auch zeigen, daß beim Aufschluß von Selengläsern mit Alkalikarbonat das Selen völlig verflüchtigt wird, da in der salzsauren Lösung der Schmelze kein Selen mehr zu finden ist).

5. Gold: Der Rückstand wird mit Königswasser fast zur Trockne verdampft, mit Salzsäure abgeraucht, mit Wasser aufgenommen, filtriert und dann mit Zinnchlorür oder Eisenvitriol in bekannter Weise auf Gold geprüft.

6. Zinn- und Antimonoxyd: Der Rückstand wird mit Soda und Schwefel geschmolzen (oder mit Schwefelnatriumlösung und Schwefel gekocht), die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und dann mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert; es fällt ein entweder roter oder brauner Niederschlag von Schwefelantimon oder Schwefelzinn.

Es wird wohl nie der Fall eintreten, daß alle die genannten Stoffe im Rückstande vorhanden sind, und dementsprechend können dann die angegebenen Verfahren abgeändert werden.

Andererseits ist es aber viel vorteilhafter, wenn man diese Stoffe im Glase vermutet, den Aufschluß mit Flußsäure und Salpetersäure vorzunehmen; man verdampft auch mit Flußsäure einmal oder mehrmals zur Trockne, wandelt dann durch öfteres Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure die Fluoride in Nitrate um und löst den Rückstand in Salpetersäure und heißem Wasser. Ein jetzt verbleibender Rückstand kann nur Zinn- und Antimonoxyd enthalten oder, wenn rötlich gefärbt, noch Gold; dagegen gehen Silber, Blei und Barium und auch Selen in Lösung. Der Rückstand selbst wird, wie vorher, weiter untersucht, auf die anderen Stoffe im Filtrat geprüft.

Bemerkung. Soll auch auf die in Gläsern selten vorkommenden Stoffe Titan, Zirkon und Uran geprüft werden, so verfährt man folgendermaßen:

Die Titansäure findet sich nach dem Flußsäure-Schwefelsäureaufschluß als weiße Trübung oder als feines Pulver; nachweisbar ist sie durch Filtrieren, Trocknen, Schmelzen mit Bisulfat. In der erhaltenen kalten Sulfatlösung kann dann die Titansäure auf zwei Arten nachgewiesen werden: Eine Probe wird gekocht, wobei feinpulverige Trübung Titansäure beweist; in einer anderen Probe zeigt deutliche Gelbfärbung mit Wasserstoffsuperoxyd Titansäure an. (In gleicher Weise könnte auch nach einem Sodaufschluß des Glases die erhaltene Kieselerde nach dem Schmelzen mit Bisulfat auf Titan geprüft werden.)

Zirkon und Uran finden sich im Filtrat des Flußsäureaufschlusses, ihr Nachweis wird nachfolgend sogleich besprochen.

Das Filtrat von der ursprünglichen salz- oder salpetersauren Lösung wird nach den gewöhnlichen Verfahren der qualitativen Analyse weiter untersucht; hierbei ist auf folgende Punkte besonders zu achten:

1. Salzsäuregruppe. Vermutet man die Anwesenheit von Silber (besonders in gelb gefärbten und farbig marmorierten Gläsern), und ist dieses nicht im Rückstand verblieben, so versetzt man zuerst eine kleine Probe der salpetersauren Lösung mit Salzsäure; wenn ein Niederschlag ausfällt, überzeugt man sich, ob er wirklich Chlorsilber ist und nicht etwa Chlorblei. Dann wird das Silber in bekannter Weise ohne das Blei durch Fällung mit Salzsäure und Filtrieren in der Hitze abgeschieden.

2. Schwefelwasserstoffgruppe. Zunächst leitet man in eine kleine Probe Schwefelwasserstoff ein und achtet auf die Farbe des Niederschlages. Ist dieser gelblich, rötlich oder bräunlich, so

kommen vor allem Arsen, Antimon und Zinn in Betracht; Arsen und Antimon finden sich in kleinen Mengen in vielen Gläsern, in größeren Mengen Arsen in bleihaltigen, getrübten Gläsern, Antimon in Spezialgläsern, Zinn in Emailgläsern (die Hauptmengen von Antimon und Zinn finden sich im Rückstand, doch können kleinere Mengen in Lösung gehen). In optischen Gläsern kommt manchmal auch Wismut vor, in gelb gefärbten Gläsern Schwefelkadmium, die ebenfalls an der Farbe des Niederschlages zu erkennen sind. Ist diese ausgesprochen schwarz, so ist Blei vorhanden oder auch bei blaugrün oder rot gefärbten Gläsern Kupfer; doch wird man sich über die Anwesenheit dieser beiden Metalle schon durch die Vorproben auf trockenem Wege vergewissert haben. (Übrigens kann man das Blei auch auf nassem Wege daran erkennen, daß feinst gepulvertes Glas, mit Schwefelammonium verührt, durch Schwefelblei schwarz wird.) Endlich wäre bei einem Flußsäure-Salpetersäureaufschluß noch auf Selen zu achten. -- Enthält die H_2S -Gruppe nur Blei, so kann man es mit Schwefelsäure abscheiden, wenn kein Baryt vorhanden ist.

3. Ammoniak- und Schwefelammongruppe. Vor Ausfällung der Gesamtgruppe sind entsprechende Vorproben anzustellen. So muß oft zuerst auf Phosphorsäure geprüft werden, besonders bei weiß getrübten Gläsern, da die Trübung von Phosphaten, wie Knochenasche usw., herrühren kann; auch durch Melassepottasche kann Phosphorsäure in das Glas hineinkommen (dabei ist zu beachten, daß keine Arsensäure mehr vorhanden ist, weil diese ähnliche Reaktionen gibt). Je nach der An- oder Abwesenheit von Phosphorsäure richtet sich bekanntlich die weitere Behandlung des Filtrates.

Von den Elementen der Gruppe kommt dann in farblosen Gläsern vor allem Tonerde, selten Zinkoxyd in Betracht; ferner sind in allen Gläsern, auch in farblosen, wenigstens kleine Mengen Eisenoxyd enthalten. Weiter können in farblosen Gläsern sehr kleine Mengen von Kobalt-, Nickel- und Manganoxyd als Entfärbungsmittel vorhanden sein, während natürlich diese Stoffe in entsprechend gefärbten Gläsern in größeren Mengen vorhanden sind, dazu noch Chromoxyd in grünem Glas. — Der Nachweis dieser Elemente erfolgt in bekannter Weise; doch muß besonders bei der Erkennung der Tonerde folgendes beachtet werden, weil sonst oft ein viel zu hoher, den Tatsachen gar nicht entsprechender Tonerdegehalt gefunden wird: Es ist zu prüfen, ob der mit Ammoniak usw. entstehende flockige Niederschlag auch wirklich Tonerde

und nicht etwa unvollkommen abgeschiedene Kieselerde ist. Zu diesem Zwecke wird der Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und mit verdünnter Fuchsinlösung übergossen. Dann wäscht man wieder aus; die Kieselsäure hält den Farbstoff fest und erscheint dunkler rot als das Filter; Tonerde hält ihn nicht fest, wird farblos und hebt sich scharf ab von dem Filter, das rosa gefärbt bleibt. Auch durch kieselstüurehaltiges Ammoniak oder Natronlauge entstehen oft Irrtümer, da diese Flüssigkeiten aus den Glasgefäßen Kieselsäure auflösen können: zur Probe säuert man die Reagenzien an und prüft dann mit Ammoniak auf flockigen Niederschlag.

Zusatz. In gelbgrünlichen Gläsern ist hier auch auf Uran zu achten; es kann bei dieser Gruppe, wie gewöhnlich, erkannt werden, doch verfährt man besser folgendermaßen: Das Filtrat vom H_2S -Niederschlag wird gut ausgekocht, filtriert, mit etwas Salpetersäure erhitzt und nun mit Ammoniak gefällt; der das Uran enthaltene Niederschlag wird nach dem Auswaschen dekantiert und mit Ammoniumkarbonat erwärmt, wobei Uran allein in Lösung geht; man filtriert und macht salzsauer, wonach man mit Ammoniak einen rein gelben Niederschlag von Uran erhält.

Das (in der Glasindustrie noch seltenere) Zirkonoxyd erkennt man am besten in der salzsauren Lösung einer Sodaschmelze; man fällt auch hier statt mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ mit NH_3 und verrührt den Niederschlag mit kalter Ammoniumkarbonatlösung; Zirkon löst sich, die nötigenfalls filtrierte Lösung läßt beim Kochen weiße Zirkonerde ausfallen.

4. Erdkalkien (Magnesia). Von diesen kommen hauptsächlich Kalzium, weniger häufig Barium, fast nie Strontium in Betracht; Magnesia bildet manchmal in Spezialgläsern und Flaschengläsern einen wesentlichen Bestandteil, in kleinen Mengen kommt es als Verunreinigung der Rohmaterialien nebst Kalk fast in allen Gläsern vor. Die Feststellung dieser Elemente erfolgt in gewöhnlicher Weise, Baryt ist meist schon früher erkannt worden.

5. Alkalien. Hier ist im allgemeinen nur auf Natrium und Kalium mit den bekannten Reaktionen zu prüfen; in optischen Gläsern wäre auch auf Lithium zu achten.

6. Bor und Fluor. Ersteres Element ist besonders in Spezialgläsern, letzteres in weiß getrühten Gläsern vorhanden.

Borsäure erkennt man schon nach dem Befeuchten des Glaspulvers mit Flußsäure und Schwefelsäure durch die grüne Flammenfärbung. Sind auch andere Grünfärber (Barium, Kupfer) vorhanden,

so kocht man das Glaspulver gut mit Soda aus und prüft das eingedampfte wässrige Filtrat mit der Flammenfärbung.

Noch sicherer ist folgende Probe: Die feinst pulverisierte Glasprobe mischt man mit dem doppelten Gewicht von Flußspat und macht mit etwas konzentrierter Schwefelsäure einen dicken Teig. Dieser zeigt, am Platindraht in der Flamme geprüft, Grünfärbung; die Reaktion ist sehr sicher bei Abwesenheit von Kupfer und Phosphorsäure.

Zwei weitere Proben zum Nachweis kleiner Mengen Borsäure — einmal bis 0,1 %, dann bis 0,01 % B_2O_3 — sind in Lunge, „Glasuntersuchung“, angegeben, von denen insbesondere die Rosenblattsche Methode mit Hilfe der sich grün färbenden Wasserstoffflamme als unbedingt zuverlässig empfohlen werden kann.

Einen Fluorgehalt kann man schon daran erkennen, daß feinst pulverisiertes Glas, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, Flußsäuregas entwickelt, welches Glas ätzt; meist bildet sich aber hierbei infolge Anwesenheit der Kieselsäure Siliziumfluoridgas, welches bei der bekannten Probe mit kaltem Wasser flockiges Kieselsäurehydrat abscheidet, — einen noch genaueren Nachweis von Fluor siehe an der eben erwähnten Stelle.

7. Schwefel oder Schwefelsäure, Chlor. Gelb bis braun gefärbte Gläser können durch Schwefelverbindungen oder durch mit Kohle reduzierte Sulfide (sogenanntes Kohlegelbglass) gefärbt sein. In diesem Falle verflüchtigen sich die Sulfide beim Aufschluß mit Flußsäure wohl teilweise; teilweise verwandeln sie sich beim Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure in Sulfate, welche in nachfolgender Weise erkannt werden können.

Mit Glaubersalz geschmolzene Gläser können unter Umständen mehrere Prozente Sulfat gelöst enthalten. In solchen Fällen macht man einen Flußsäure-, Salpetersäure- oder einen Sodaufschluß und prüft die klare Lösung mit Bariumchlorid. So fand Benrath in mißfarbigen, bräunlichen Gläsern 0,07 % S = 0,24 % $K_2S^{1)}$, in sogenannten gallfleckigen, mit Glaubersalz erschmolzenen Gläsern 0,24 — 0,74 % = 0,52 % K_2SO_4 oder 1,41 % Na_2SO_4 .

Ähnlich können sich Chlorverbindungen manchmal in schlecht durchgeschmolzenen Gläsern finden und im Flußsäure-Salpetersäureaufschluß mit Silberlösung erkannt werden.

4. Die quantitative Analyse des Glases.

Die Grundlage für die quantitative Analyse bildet die vorausgegangene qualitative Untersuchung; denn die Zahl der in Gläsern

1) Während 0,3 % S schon tief gelbbraun färben.

möglichen Bestandteile ist, wie aus den Rohstoffen ersichtlich, sehr groß, wenn auch nie alle diese Stoffe in einem Glase vorhanden sind. Daher läßt sich auch kein allgemein gültiger Analysengang für die quantitative Untersuchung aufstellen. Wer daher zum erstenmal ohne praktische Erfahrung an Hand dieses Buches eine Glasanalyse ausführen will, lese zuerst die ganze Abhandlung über die quantitative Untersuchung durch und stelle sich dann für den betreffenden Fall einen passenden Analysengang zusammen.

Andererseits sind die gewöhnlichen technischen Gläser im allgemeinen verhältnismäßig einfach zusammengesetzt, da sie hauptsächlich aus Kieselerde, Kalk oder auch Blei und Alkalien bestehen, dazu noch kleine Mengen von Tonerde und Eisenoxyd. Für einfache Prüfung, besonders noch, wenn aus dem Betriebe die Rohstoffe, vor allem auch die Art der Alkalien, bekannt sind, genügt eines von den folgenden zwei Verfahren:

Entweder zersetzt man das Glas durch einen Sodaauflösung und bestimmt die Kieselsäure, gegebenenfalls Bleioxyd, die Summe von Tonerde + Eisenoxyd, den Kalk; die Differenz von 100 ergibt den Gehalt an Alkalien, natürlich ohne Anspruch auf besondere Genauigkeit. Oder man macht den Flußsäureauflösung, bestimmt im Rückstand etwaiges Bleioxyd, dann Tonerde + Eisenoxyd, scheidet Kalk oder auch Magnesia, stellt im Filtrat die Alkalien fest, erforderlichenfalls auch durch eine getrennte Untersuchung auf Kali und Natron; in diesem Falle ergibt sich der Kieselsäuregehalt aus der Differenz.

Gläser mit noch anderen Bestandteilen oder Farbgläser erfordern, natürlich eine eingehendere Untersuchung.

Vorbereitung des Glases zur Analyse. Während die einen Fachmänner sowohl für den Soda-, wie auch Flußsäureauflösung eine sehr feine Pulverisierung des Glases für nötig halten, ist dies nach anderen Angaben nicht notwendig. Nach des Verf. Erfahrungen ist für jeden Schmelzaufschluß (mit Soda, Bleioxyd usw. siehe später), besonders von sehr harten, d. h. kieselsäurereichen Gläsern die Herstellung eines sehr feinen Pulvers unbedingt nötig, während sehr weiche, besonders bleireiche Gläser leichter zersetzlich sind; die Flußsäure vermag verhältnismäßig grobkörnigeres Glaspulver zu lösen.

Zwecks Zerkleinerung von Glas kann man die Probe zuerst stark erhitzen und dann sofort in Wasser abschrecken, worauf sie nach dem Trocknen in kleine Stücke und Splitter zerfällt; aber auch rein mechanisch durch Zerschlagen mit einem Hammer kann

man sich genügend kleine Stücke herstellen. Diese werden dann im sogenannten Diamantmörser aus hartem Stahl in bekannter Weise weiter zerkleinert, das erhaltene Pulver durch ein feines Sieb gegeben, der Rückstand wieder im Mörser zerschlagen, bis alles durch das Sieb durchgeht. Das erhaltene Pulver wird dann besonders für Schmelzaufschlüsse in einer Achatschale äußerst mehlfein gerieben, bis es keine körnige Beschaffenheit mehr hat oder nicht mehr knirscht. — Kommt es auf eine genaue Eisenbestimmung an, so darf die Zerkleinerung des Glases nicht im Diamantmörser vorgenommen werden, sondern es müßte in einer glatten, womöglich unglasierten Porzellanreischale — damit keine Glasurteile hineinkommen — zerstoßen und schließlich in einer Achatreischale gemahlen werden.

Aufschließung. Wie schon betont, genügen zur genauen Analyse eines Glases im allgemeinen zwei Aufschlüsse, nämlich einer mit schmelzenden Alkalien für die Bestimmung der Kieselerde und der übrigen Bestandteile mit Ausnahme der Alkalien, ein zweiter Aufschluß mit Flußsäure für die Untersuchung der Alkalien, wobei man aber zur Kontrolle nochmals die anderen Bestandteile außer der Kieselsäure prüfen kann.

Zunächst sei der Aufschluß und die Analyse der gewöhnlichen technischen, bleifreien und bleihaltigen Gläser besprochen, später die Bestimmung besonderer Bestandteile, wie Bor, Fluor, Phosphorsäure, dann Zinn, Antimon und Arsen, endlich der Färbungs- und Entfärbungsmittel, sowie der Glasmalerfarben.

a) Sodaufschluß und Kieselsäurebestimmung.

α) In bleifreien Gläsern.

Schmelzprozeß. 1—1,5 g des feinst gepulverten Glases werden in einen genügend großen Platintiegel eingewogen; es empfiehlt sich, genau 1 g abzuwägen, weil dann die Berechnung der einzelnen Bestandteile bedeutend erleichtert wird; auch ist es vorteilhaft, vorher den Boden des Platintiegels mit einer kleinen Menge des Aufschlußmittels zu bedecken. Dann mischt man das Glaspulver mit Hilfe eines dicken Platindrahtes oder abgerundeten Glasstabes mit dem Aufschlußmittel. Als solches verwendet man am besten reines kalziniertes, Cl-freies Natriumkarbonat in vier- bis fünffacher Menge; andere Fachmänner empfehlen die fünf- bis sechsfache Menge reiner Pottasche oder des Doppelsalzes Natrium-Kaliumkarbonat. Zum Schluß kann man noch so viel Soda hinzugehen, daß diese oben eine schwache Decke bildet.

Nun wird der Tiegel mit aufgesetztem Deckel erhitzt. Um ein gleichmäßiges und völliges Durchschmelzen zu erzielen, kann man entweder so vorgehen, daß man zunächst nur den Boden des Tiegels langsam erhitzt; dadurch kommt der unterste Teil des Inhaltes zum Schmelzen, während obenauf noch eine feste Decke liegt, die ein Verspritzen an den Deckel verhindert; später geht man dann mit der Flamme höher und schmilzt auch diese Decke noch herunter. Oder man erhitzt den Tiegel zunächst ringsum an den Wandungen, damit hier beim Niederschmelzen keine unzersetzten Teilchen hängen bleiben, und dann erst den Boden.

Um nun die Schmelze leicht aus dem Tiegel zu bringen, kann man nach zwei Arten verfahren: Entweder faßt man den noch rot- (aber nicht weiß-) glühenden Tiegel mit einer Zange und taucht ihn vorsichtig in kaltes Wasser, wobei aber letzteres nicht in das Innere des Tiegels gelangen darf; dann erst gibt man auch etwas reines Wasser hinein, läßt einige Minuten einwirken und erwärmt darauf mit kleiner Flamme, wodurch der Schmelzkuchen leicht aus dem Tiegel losgelöst wird. Oder man steckt nach beendetem Erhitzen in die noch flüssige Schmelze einen unten umgebogenen Platindraht; ist die Masse so weit abgekühlt, daß der Draht steckenbleibt, so stellt man den noch heißen Tiegel wie vorher in kaltes Wasser; dann läßt sich der Schmelzkuchen leicht aus dem Tiegel am Draht herausziehen, besonders wenn man noch etwas Wasser hineingibt und durch Drücken der Tiegelwandungen nachhilft.

Der Schmelzkuchen wird dann in ein mit Wasser teilweise gefülltes Gefäß gebracht, gegebenenfalls auch der Platindeckel; im Tiegel selbst kann man noch anhaftende Reste mit dem Finger oder einem Kautschukwischer herausbringen und ebenfalls in das Gefäß hineinbringen, oder man löst mit konzentrierter Salzsäure heraus, oder man legt den ganzen Platintiegel hinein. Dann erwärmt man etwa 1 Stunde, wodurch die an den Geräten noch anhaftenden Reste aufgeweicht werden, so daß man dann Deckel und Tiegel leicht sauber reinigen und herausnehmen kann.

Kieselsäurebestimmung. Zu der im Wasser zerfallenen Schmelze setzt man nun vorsichtig in kleinen Mengen reine, starke Salzsäure bis zur sauren Reaktion, und bis kein Aufbrausen mehr stattfindet (mit Uhrglas bedecken). Dann erhitzt man auf dem Wasserbade oder auf einer Asbestplatte bis zur Beendigung der CO_2 -Entwicklung und verdampft dann in einer Porzellanschale, besser einem Plattingefäß, zur Trockne. — Hat man eine große Platinschale, so kann man darin das ganze Aufweichen und Zersetzen

der Schmelze vornehmen, vorausgesetzt, daß im Glase keine größeren Mengen von Mangan (violette Gläser, Flaschengläser usw.) vorhanden sind, erkenntlich an der Bildung einer grünen Schmelze; denn diese würden infolge Bildung von mangansaurem Salz beim Zersetzen mit Salzsäure Chlor entwickeln, welches das Plattingefäß angreift. In diesem Falle muß man auch das Chlor durch Auskochen oder Zusatz von schwefliger Säure — wenn kein Blei und Barium vorhanden ist — entfernen, bevor die Flüssigkeit in eine Platinschale zum Eindampfen gegeben wird.

Nun wird also, wie gesagt, der Inhalt der Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei man zum Schlusse öfter umrühren und sich bildende Klümpchen zerdrücken muß. Ist der Rückstand völlig trocken und kein Salzsäuregeruch mehr bemerkbar, so muß man zum völligen Abscheiden und Unlöslichmachen der Kieselsäure noch etwa 1 Stunde im Luftbade auf einer Asbestplatte oder im Trockenschrank auf etwa 120° erhitzen. Unterläßt man dieses scharfe Trocknen, so können bekanntlich erhebliche Mengen von Kieselerde sich wieder lösen und im weiteren Analysengang als „Tonerde“ finden; hierauf ist gerade bei Glasuntersuchungen zu achten, weil man sonst einen verhältnismäßig hohen Tonerdegehalt findet, der weder aus Verunreinigungen der Rohstoffe, noch durch Abschmelzen aus den Schmelzgefäßen erklärt werden könnte.

Sodann wird der Rückstand nach dem Erkalten der Schale gleichmäßig mit reiner konzentrierter Salzsäure befeuchtet und etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade stehen gelassen, damit auch schwerlösliche und basische Salze löslich werden, hierauf wird mit etwa 100 ccm stark verdünnter Salzsäure versetzt und nochmals $\frac{1}{4}$ Stunde erwärmt, dann absetzen gelassen. Jetzt sind alle Bestandteile in Lösung, außer der Kieselsäure, welche zurückbleibt. Nun wird filtriert, und zwar am besten durch mehrmaliges Dekantieren, also zunächst die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen, der verbleibende Rückstand mehrmals mit warmer verdünnter Salzsäure dekantiert, schließlich möglichst sauber und vollständig auf das Filter gebracht, dann zuerst mit stark verdünnter Salzsäure, endlich mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen.

Bekanntlich kann durch einmalige Abscheidung die Kieselerde nie quantitativ erhalten werden, kleine Mengen, 0,5—1 %, ja sogar bis 3 %, verbleiben im Filtrat und Waschwasser; umgekehrt enthält die abgeschiedene Kieselerde immer kleine Mengen anderer Stoffe, vor allem Tonerde, eingeschlossen (siehe Rektifikation der Kiesel-

re). Wenn also eine genaue Bestimmung der Kieselerde nötig ist, muß man wenigstens das Filtrat, wenn auch nicht die Waschwässer, nochmals zur Trockne verdampfen und durch gleiche Behandlung wie vorher den Rest der Kieselsäure abscheiden und durch ein feines Filter geben.

Zwecks Wägung der Kieselsäure kann man sie entweder auf dem Filter trocknen, um dann Trockenrückstände und Filter getrennt in einen Platintiegel zu bringen, letzteres zuerst zu veraschen und dann insgesamt zu glühen; oder man verzichtet auf ein vollständiges Austrocknen und verascht beide Filter samt Kieselerde zugleich noch eucht in einem Platintiegel und glüht scharf aus, wobei ein Verflühen der Kieselsäure nicht so leicht vorkommt.

Eine Rektifikation der Kieselsäure kann, da diese immer kleine Mengen der übrigen Bestandteile eingeschlossen enthält, bei genauen Analysen noch gemacht werden. Der Rückstand wird im Platintiegel zuerst mit Flußsäure, dann mit Schwefelsäure abgeraucht und scharf geglüht, wodurch die einzelnen Bestandteile in Oxyde übergehen, durch Wägen findet man die Gesamtsumme der Verunreinigungen; die Gewichts-differenz ergibt den Gehalt an reiner Kieselsäure. Ist der Rückstand bedeutend, oder wird eine sehr genaue Analyse verlangt, so kann der Rückstand noch durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat in Lösung gebracht — in Salzsäure — er meist nicht ganz löslich — und auf die einzelnen Bestandteile untersucht werden. Rechnet man von vornherein mit einer genauen Bestimmung der einzelnen Bestandteile, so wird man den Flußsäureaufschluß sofort weiter untersuchen und erst aus der Gesamtsumme der Nebenbestandteile die Kieselsäure feststellen.

β) In bleihaltigen Gläsern.

Der Soda-aufschluß und die Kieselsäurebestimmung wird in bleihaltigen Gläsern im allgemeinen wie in bleifreien Gläsern ausgeführt; doch sind hierbei folgende besondere Punkte zu beachten.

Der Aufschluß mit Soda wird ebenfalls im Platintiegel ausgeführt. Von einer Seite wird nun betont, daß hierbei nur mit äußerster Vorsicht verfahren werden darf, weil leicht durch Reduktion eine Abscheidung von metallischem Blei eintrete, das den Tiegel zerstören würde. Besser bewährt sich eine Mischung von gleichen Teilen Soda und Salpeter, dessen Sauerstoffentwicklung der Reduktion entgegenwirkt. Wegen des Schäumens des Salpeters darf anfänglich nur sehr langsam erhitzt werden, dazu immer nur in einer stark mit Luft gemischten Flamme, nicht senkrecht auf den Boden des

Tiegels, sondern schräg auf ihn gerichtet, damit er nie völlig eingehüllt wird. — Andere Fachgenossen dagegen haben festgesetzt, daß eine Gefahr für den Platintiegel selbst bei bleireichen Gläsern nicht besteht, wenn man während der Schmelze nicht durch einen groben Verstoß eine Reduktion herbeiführt; auch ein Zusatz von Salpeter ist überflüssig, da er nur ein lästiges Schäumen verursacht und eine Zersetzung der Schmelze durch Salzsäure im Platintiegel infolge Chlorbildung unmöglich macht.

Überhaupt sind Bleigläser leichter aufschmelzbar, so daß ein Erhitzen auf dem Gebläse meist entbehrlich ist; deshalb können auch, wenn es sich nur um eine Bleibestimmung handelt, Porzellantiegel verwendet werden, freilich nicht für die genaue Bestimmung der übrigen Bestandteile, da die in der Glasur enthaltenen Stoffe mit in die Schmelze hineinkommen.

Die aufgeschlossene Schmelze wird dann weiter genau so behandelt wie bei bleifreien Gläsern; meist aber verwendet man zur Verhinderung ihrer Zersetzung und zur gesamten Abscheidung der Kieselsäure wegen der Schwerlöslichkeit des Bleichlorids nicht Salzsäure, sondern Salpetersäure. Doch hat diese den Nachteil, daß sie falls man später das Blei mit H_2S abscheiden muß, die vollständige Ausfällung verzögert; besonders aber, wenn noch andere Metalle mit H_2S ausgefällt werden müssen, ist Salzsäure empfehlenswerter. Man kann aber auch bei Bleigläsern Salzsäure verwenden, nur muß dann die Kieselsäure zur vollständigen Trennung vom Bleichlorid immer möglichst heiß filtriert und ausgewaschen werden.

Zusatz. Hier sei noch zum Aufschluß des Glases auf die Bleioxydmethode von Jannasch aufmerksam gemacht; sie gestattet in bleifreien Gläsern eine rasche, wohl aber weniger genaue Bestimmung der Kieselsäure, der Metalle und der Alkalien in einer einzigen Probe; für die genaue Ausführung dieser Aufschlußmethode sei auf die ausführliche Beschreibung bei Treadwell, II, S. 405 verwiesen.

b) Der Flußsäureaufschluß.

Der Aufschluß mit Flußsäure ist bequemer als die Soda-Schmelze; er muß ausgeführt werden zur Bestimmung der Alkalien, wird aber sehr gern auch verwendet zur Bestimmung der übrigen Bestandteile außer der Kieselsäure, besonders wenn eine eigene Feststellung der letzteren nicht nötig ist oder die Berechnung aus der Differenz genügt. Auch zur Ermittlung kleinerer Mengen von Färbungs- und Entfärbungsmitteln benutzt man vorteilhaft den Flußsäureaufschluß.

α) In blei- und barytfreien Gläsern.

Das genau abgewogene Glaspulver (1—2 g) kann am besten in einer Platinschale, auch in einem Platintiegel, zersetzt werden. Man durchfeuchtet das Pulver mit etwas Wasser, setzt dann vorsichtig und in kleinen Mengen reine Flußsäure hinzu; hierbei tritt manchmal starkes Schäumen ein. Dann rührt man mit einem Platindraht die Mischung gut durch, was auch weiterhin öfter zu geschehen hat. Nun kann man einige Zeit auf dem Wasserbade schwach erwärmen oder bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen lassen, damit eine gute Zersetzung eintritt; ist aber Eile nötig, so kann man unter häufigem Umrühren gleich auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen. Ist jetzt die Zersetzung noch nicht beendet, so wird der gleiche Vorgang mit frischer Flußsäure nochmals wiederholt. Dann wird der Trockenrückstand mit starker Schwefelsäure (1 : 1) zu einem dicken Brei angerührt, zuerst auf dem Wasserbade verdampft, dann auf dem Sandbade oder einer Asbestplatte (Vorsicht!) ohne Deckel abgeraucht, bis keine weißen Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Zum Schluß wird der Boden der Schale auf Dunkelrotglut erwärmt, ein stärkeres Erhitzen ist zu vermeiden, weil sonst schwerlösliche basische Salze entstehen. Hierauf erwärmt man den Rückstand mit wenig konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit heißem Wasser und erhitzt bis zur klaren Lösung.

β) In blei- und barythaltigen Gläsern.

Der Aufschluß mit Flußsäure wird genau so durchgeführt wie vorher, die Zersetzung der trocknen Fluoride aber nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Salpetersäure, wozu man den Rückstand mehrmals mit konzentrierter Salpetersäure vollständig zur Trockne verdampfen muß, so daß alles Fluor entweicht; dann erhält man, wenn der Aufschluß gelungen ist und nicht andere unlösliche Stoffe, wie Zinnoxid und Antimonoxyd, vorhanden sind, beim Erhitzen mit Wasser ebenfalls eine klare Lösung.

Andererseits kann man aber auch bei blei- und barythaltigen Gläsern die Zersetzung der Fluoride mit Schwefelsäure vornehmen; wenn man dann die Schwefelsäure abraucht und nachher mit wenig Salzsäure und heißem Wasser aufnimmt, so erhält man eine vollständige Lösung der übrigen Bestandteile, mit Ausnahme des Blei- oder Bariumsulfates, welches man dann gleich abfiltrieren und wägen kann (siehe später). Allein, einmal hat man nicht die Gewißheit, ob der Aufschluß vollkommen gelungen ist, d. h. ob das abgeschiedene Blei oder Barium nicht noch unzersetztes Glas oder

andere basische Sulfate usw. enthält — man könnte im besonderen das Bleisulfat allerdings mit essigsauerm Ammoniak erwärmen, worin es sich völlig lösen muß —, ferner ist besonders die Abscheidung des Bleisulfates hierbei oft nicht quantitativ.

Zusatz. Statt mit Flußsäure könnte auch ein Aufschluß mit Fluorammonium gemacht werden. 1 g Glaspulver wird zweimal mit der achtfachen Menge Fluorammonium abgedampft, hierauf bis zur schwachen Rotglut und nach dem Erkalten mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Die weitere Behandlung der Sulfate ist wie gewöhnlich. Das Verfahren könnte besonders auch zur Alkalienbestimmung verwendet werden, wozu es bei Lunge, „Glasanalyse“, empfohlen und ausführlich beschrieben wird.

c) Die Bestimmung der übrigen Hauptbestandteile im Soda- oder Flußsäureaufschluß.

Von den übrigen hauptsächlichsten Glasbestandteilen werden Blei und Baryt, Tonerde, Eisen-, Mangan- und Zinkoxyd, Kalk und Magnesia gewöhnlich in der Sodaschmelze, die Alkalien im Flußsäureaufschluß bestimmt; doch können, besonders zur Nachprüfung oder wenn die Kieselsäure nicht eigens analysiert werden soll, auch die übrigen Bestandteile, vor allem Blei und Baryt, vorteilhaft in der Flußsäurelösung bestimmt werden.

Bleioxyd und Baryt. Die nötigen Vorsichtsmaßregeln zur vollständigen Trennung des Bleies von der Kieselerde beim Soda- aufschluß oder auch die Herstellung der bleihaltigen Lösung beim Flußsäureaufschluß wurden schon früher angegeben. Zur Bestimmung des Bleies versetzt man die salpetersaure Lösung bei Abwesenheit anderer als Sulfate unlöslicher Elemente, vor allem Barium, mit genügend Schwefelsäure, verjagt dann die überschüssigen Säuren durch Abrauchen, verdünnt mit heißem Wasser; das Bleisulfat wird in bekannter Weise filtriert, ausgewaschen, bestimmt und auf PbO berechnet. — Enthält aber die Lösung auch noch Baryt, oder will man aus einem anderen Grunde keine Schwefelsäure in die Flüssigkeit hineinbringen, so muß man das Blei zuerst mit Schwefelwasserstoff abscheiden; das abfiltrierte und gut ausgewaschene Schwefelblei wird dann in konzentrierter Salpetersäure gelöst und wie vorher mit Schwefelsäure bestimmt.

Baryt wird meistens im Filtrat von der Kieselerde oder im Flußsäureaufschluß zuerst bestimmt durch Abscheidung mit heißer Schwefelsäure aus der kochend heißen Lösung als $BaSO_4$, berechnet als BaO . Dabei sei namentlich auf den Abschnitt „Fehler, die bei

der Abscheidung des Bariumsulfates entstehen können“ bei Treadwell II (S. 383—386) aufmerksam gemacht, weil man sonst leicht viel zu hohe, bisweilen auch zu niedrige Zahlen für Baryt in einem Glase findet, wie Verf. aus eigener Erfahrung gerade bei Glasanalysen bestätigen kann. — Ist neben Baryt auch noch Blei vorhanden, so muß zuerst dieses mit H_2S abgeschieden werden, dann kann im Filtrate mit H_2SO_4 das Barium bestimmt werden.

Die Metalle der NH_3 - oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ -Gruppe: Tonerde und Eisenoxyd, Mangan- und Zinkoxyd. Vielfach enthalten die Gläser von obigen Oxyden Tonerde, Eisen- und Manganoxyd, entweder in kleineren Mengen, wie sie aus den Rohmaterialien, den Schmelzgefäßen und durch die Entfärbung hineinkommen, oder auch in größeren Mengen, z. B. bei Flaschengläsern. Liegt kein Anlaß vor, die einzelnen Bestandteile genau festzustellen, so kann man eine Gesamtbestimmung derselben ausführen, indem man die heiße Lösung in einem Kolben mit Ammoniak versetzt, kohlensäurefreie Luft durchsaugt, abfiltriert und dann die Gesamtsumme der Oxyde bestimmt.

Gesamt- und Einzelbestimmung von Tonerde und Eisenoxyd. Sind Zink- und Manganoxyd nicht vorhanden (oder letzteres nur in äußerst kleinen Mengen), und handelt es sich nur um eine Gesamtbestimmung von Tonerde und Eisenoxyd, so wird in bekannter Weise die Flüssigkeit mit Salpetersäure oxydiert, dann die beiden Stoffe mit Ammoniak abgeschieden und als Al_2O_3 -|- Fe_2O_3 in Rechnung gestellt (allerdings ist das Eisen im Glase meist als Oxydul vorhanden). Bei größeren Mengen kann man zwecks Rektifikation den Rückstand mit Flußsäure und Schwefelsäure abrauchen und dann wieder scharf glühen; ein etwa eintretender Gewichtsverlust rührt von verflüchtigter Kieselsäure her, die gleichzeitig mit Ammoniak ausgefallen war.

Eine getrennte Bestimmung von Tonerde und Eisenoxyd, z. B. bei Flaschengläsern oder beim Nachweise kleiner Eisenmengen, ist nach verschiedenen Verfahren möglich. Man kann den mit Ammoniak abgeschiedenen Gesamtniederschlag wieder in Salzsäure lösen und dann mit Kalilauge Aluminium von Eisen trennen. Oder man schließt den geglühten und gewogenen Gesamtniederschlag Al_2O_3 -|- Fe_2O_3 durch Schmelzen mit etwa der zehnfachen Menge Kaliumbisulfat auf, löst in verdünnter Schwefelsäure, bestimmt das Eisen maßanalytisch nach der Reduktion mit Zink mittels Permanganat und findet aus der Differenz die Tonerde. — Noch vorteilhafter teilt man die Flüssigkeit durch Abmessen in zwei

gleiche Teile; die eine Hälfte dient dann zur Gesamtbestimmung von $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit Ammoniak in der oben beschriebenen Weise, ihr Filtrat zur weiteren Untersuchung auf Kalk, Magnesia, gegebenenfalls Alkalien, wobei natürlich bei der Berechnung immer zu beachten ist, daß man nur mehr die Hälfte der abgewogenen Proben zur Analyse hat; die andere Hälfte wird verwendet zur Feststellung des Eisengehaltes durch Titration — das Resultat muß auch verdoppelt werden —, aus der Differenz ergibt sich dann die Tonerde.

Bei der genauen Bestimmung von sehr kleinen Eisenmengen ist es vorteilhafter, 5—10 g Glas eigens mit Flußsäure und Schwefelsäure aufzuschließen und in dieser Lösung unmittelbar die Eisenbestimmung mit Permanganat zu machen.

Zink- und Manganoxyd. Sind auch diese Stoffe im Glase vorhanden, und handelt es sich um ihre genaue Bestimmung, so müssen sie zuerst von Tonerde und Eisenoxyd getrennt werden, am besten nach der Azetatmethode; die Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisiert, dann mit essigsauerm Ammoniak zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und ausgewaschen: Aluminium und Eisen fallen als basisch essigsure Salze aus, Mangan und Zink bleiben in Lösung; für eine genaue Bestimmung muß die Fällung wiederholt werden. Im Niederschlage können dann Tonerde und Eisenoxyd, wie vorher, entweder zusammen oder einzeln bestimmt werden.

Im Filtrat vom Azetatniederschlage scheidet man zuerst das Zink durch Einleiten von H_2S ab und bestimmt es in gewöhnlicher Weise, als ZnO ; in der übrig gebliebenen Flüssigkeit, oder wenn kein Zink vorhanden, unmittelbar im Filtrat vom Azetatniederschlage, wird das Mangan nach bekannten Methoden ausgefällt und als Mn_2O_3 bestimmt, was keinen allzu großen Fehler bedingt, da es im Glase meist neben Mn_2O_3 auch als MnO vorhanden ist.

Kalk und Magnesia. Die Trennung und Bestimmung dieser Bestandteile wird nach den in allen analytischen Lehrbüchern und Laboratoriumswerken angegebenen üblichen Verfahren durchgeführt.

Natrium und Kalium. Die Alkalien werden gewöhnlich in dem Flußsäureaufschluß bestimmt, andere Methoden, besonders zur Alkalibestimmung in Gläsern, siehe am Schluß dieses Abschnittes. Entweder verwendet man die Flußsäurelösung nur zur Ermittlung der Alkalien, oder man bestimmt zur Nachprüfung auch nochmals die anderen Bestandteile nach den eben beschriebenen Verfahren. In letzterem Falle enthält die Lösung, wenn die anderen Stoffe alle sorgfältig abgeschieden sind, nur mehr die Alkalien und kann dann

unmittelbar zu deren Bestimmung verwendet werden, natürlich darf zur Fällung der Magnesia nicht Natriumphosphat, sondern Barytwasser verwendet werden, und der Baryt muß mit Ammoniumcarbonat wieder ausgeschieden werden.

Macht man aber den Flußsäureaufschluß nur zur Bestimmung der Alkalien, so scheidet man die übrigen Bestandteile summarisch ab. Sind Blei oder Baryt vorhanden, so werden sie zuerst mit Schwefelsäure ausgefällt. In der ursprünglichen Lösung oder im Filtrate scheidet man durch Zusatz von Ammoniak + Ammoniumcarbonat oder auch -oxalat Tonerde, Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kalk ab; befürchtet man von der etwa vorher zugesetzten Schwefelsäure einen schädlichen Einfluß auf die folgende Alkalienbestimmung, so setzt man zugleich vorher noch Bariumchlorid zu und dann erst die obigen Reagenzien, wodurch also die genannten Oxyde samt Schwefelsäure und überschüssigem BaCl_2 ausgefällt werden; man filtriert und verwendet das Filtrat zur Alkalibestimmung, wobei man zur Vorsicht nach dem Eindampfen und Verjagen der Ammoniumsalze mit obigen Reagenzien nochmals eine Nachfällung vornimmt.

Ist viel Tonerde, Kalk usw. vorhanden, so gießt man das Ganze ohne Filtration in einen geeichten Meßkolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt, läßt völlig absitzen und pipettiert dann 500 ccm klare Lösung heraus, welche man zur Alkalienbestimmung verwendet.

Ist die Magnesia vorher nicht abgeschieden worden und in wesentlichen Mengen vorhanden, so muß sie in üblicher Weise mit Kalk- oder Barytwasser in der von Ammoniumsalzen befreiten Lösung entfernt und für Ausfällung dieser Stoffe mit Ammoniumcarbonat gesorgt werden. Sehr bequem läßt sich die Magnesia in der von Ammonsalzen befreiten Lösung durch Zusatz von etwa 1 g Quecksilberoxyd befreien, indem man zur Trockne verdampft, wodurch die Magnesia abgeschieden wird; das HgO wird dann durch Glühen verjagt, aus dem Rückstande werden mit heißem Wasser die Alkalien ausgezogen (der Rückstand selbst kann wieder geglüht und als MgO bestimmt werden).

Hat man die Magnesia schon in der Sodaschmelze bestimmt, so kann man die immerhin umständliche Abscheidung der Magnesia, besonders wenn sie, wie in den meisten Gläsern, in kleinen Mengen vorhanden ist, umgehen; man bestimmt dann die Magnesia zusammen mit den Alkalien als Sulfat und bringt von der Gesamtmenge der Sulfate das Gewicht des MgSO_4 in Abzug, wie es sich aus der früher gefundenen MgO -Menge berechnet. — Freilich läßt sich dieses Verfahren nur anwenden, wenn nur ein Alkali (Natron

bei Soda- oder Sulfatgläsern, Kali bei reinen Pottaschegläsern) vorhanden ist, nicht aber, wenn beide Alkalien getrennt bestimmt werden müssen.

Die auf die eine oder andere Art erhaltenen reinen Alkalie werden nun noch, wenn dies nicht schon geschehen, mit genügend Schwefelsäure versetzt, am besten in einer Platinschale zur Trockn verdampft und dann durch nicht zu starkes Glühen als Sulfat bestimmt. Aus dem erhaltenen Sulfatgewicht kann man dann leicht den Prozentgehalt der Oxyde berechnen, wenn nur Natron oder nur Kali vorhanden ist. Sind aber beide Alkalien, besonders in größerer Menge vorhanden, so müssen sie getrennt und eigen bestimmt werden; verhältnismäßig am einfachsten, aber weniger genau, kann dies durch die Differenzmethode geschehen, genauer aber umständlicher sind das Platinchlorid- oder das Perchlorat verfahren.

Zusatz. Handelt es sich nur um die Bestimmung der Alkalien, so wird vielfach, im besonderen von Dr. H. Bollenbael in seinem „Laboratoriumsbuch“, der Aufschluß nach Lawrence Smith mit Kalziumkarbonat und Ammoniumchlorid empfohlen. Eine genaue Beschreibung siehe dortselbst, ebenso bei Treadwell

d) Bestimmung der selteneren Glasbestandteile.

Hier handelt es sich vor allem um Borsäure, Fluor und Phosphorsäure.

a) Borsäure.

Bestimmung der Borsäure allein. Die einfachste Art zur Bestimmung der Borsäure in Gläsern ist die Differenzmethode, indem man sie nicht unmittelbar nach den meist sehr umständlichen Verfahren feststellt, sondern bei einer Analyse den auf 100 % fehlenden Rest als Borsäure (B_2O_3) ansieht, wenn sie qualitativ mit Sicherheit und in genügender Menge festgestellt wurde; freilich haftet dieser Methode, wie allen solchen Verfahren, mehr oder weniger große Ungenauigkeit an.

Zur unmittelbaren gewichtsanalytischen Bestimmung als Borfluorkalium schmilzt man Glaspulver mit der vierfachen Menge reinen Kaliumkarbonats, weicht die Masse mit heißem Wasser auf, filtriert und wäscht aus; die Lösung, welche kieselsaures, borsaures, kohlen-saures Kali und Kaliumaluminat enthält, wird mit Salzsäure bis fast zur Neutralisation versetzt, hierauf mit kohlen-saurem Ammoniak und Zinkoxydammoniak die Kiesel- und Ton-erde abgeschieden und in dem mit Flußsäure übersättigten Filtrate

das Bor als Borfluorkalium bestimmt. Doch ist diese Methode ziemlich veraltet.

Ein neueres Verfahren ist die Bestimmung der Borsäure als an Kalk oder Natriumwolframat gebundenes Bortrioxyd nach Rosenblatt-Gooch. Zu diesem Zwecke wird das Glaspulver mit Soda oder Natronkali aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen, mit Salpeter- oder Essigsäure angesäuert und dann das Bor als Methylborat durch wiederholte Destillation mit Methylalkohol ausgetrieben. Das Destillat wird durch eine vorher geglähte und gewogene Menge Kalk (CaO) gebunden; nach dem Eindampfen und Glühen ergibt die Gewichtszunahme des Kalkes den Gehalt an B_2O_3 . Noch besser als Kalk eignet sich Natriumwolframat zur Bindung der Borsäure. Die genaue Ausführung der Methode siehe bei Post (neue Auflage, Abschnitt „Glas und Glasuren“), sowie bei Treadwell, Borsäurebestimmung.

Die beste und genaueste Bestimmung der Borsäure ist wohl die maßanalytische, nachdem man die Borsäure, wie vorher, aus dem zersetzten Glaspulver abdestilliert hat. Genaue Angaben über Ausführung siehe bei Treadwell und in der Doktordissertation von Dr. W. Wörle, München, „Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Borsäure“. Hier heißt es, nachdem die Destillation der Borsäure unter Zusatz von Schwefelsäure oder Phosphorsäure und Methylalkohol genau beschrieben wurde, daß man die in die Vorlage gegebene über-schüssige $\frac{n}{10}$ - NaOH mit $\frac{n}{10}$ - HCl unter Zusatz von so viel Mannit zurücktitriert, daß auf je 10 ccm Destillat 0,5 g kommen; die verbrauchte Lauge entspricht der übergegangenen Borsäure (samt kleinen Mengen übergegangener H_2SO_4 oder H_3PO_4), welche aber ein für allemal bestimmt und als Korrektur angebracht werden.

Bestimmung der übrigen Bestandteile. Die Kieselsäure wird wie gewöhnlich in dem Sodaaufschluß bestimmt; in diesem kann man auch etwa vorhandene Metalle der H_2S -Gruppe ausfällen und weiter untersuchen. Dagegen muß zur Ermittlung der übrigen Schwermetalloxyde, sowie der Erdalkalien und Alkalien ein Aufschluß mit Flußsäure gemacht werden, weil die Borsäure bekanntlich auf die Abscheidung vieler Metalle störend wirkt, während sie sich mit Flußsäure als Borfluorid verflüchtigt.

β) Fluor.

Die Bestimmung des Fluors und der Kieselsäure ist schwierig, weil nach dem Sodaaufschluß beim Eindampfen der

Kieselsäure und Fluor enthaltenden Lösung mit Salzsäure ein Verlust an diesen Stoffen durch Verflüchtigung eintreten würde. Man geht daher folgendermaßen vor: Das feinst gepulverte Glas wird zunächst, wie gewöhnlich, mit kohlensauren Alkalien geschmolzen — ein Zusatz von gewogener Kieselsäure ist hier im allgemeinen nicht nötig und käme nur bei fluorreichen Gläsern, wie Eisenemails, in Betracht —, dann aber nur mit reinem Wasser ohne Zusatz von Säure die Schmelze ausgelaugt und filtriert; aus dem Filtrat scheidet man Kieselsäure und Tonerde, gegebenenfalls auch andere Metalle, mit Ammoniumkarbonat, den letzten Rest von Kieselsäure mit Zinkoxydammoniaklösung ab und bestimmt in diesen Niederschlägen die Kieselsäure in üblicher Art, nötigenfalls auch die Tonerde und anderen Metalle (siehe unten).

Im ursprünglichen Filtrat, welches das Fluor als in Lösung gegangenes Fluoralkali enthält, wird das Fluor nach dem bekannten Verfahren als Fluorkalzium bestimmt (siehe Lunge und Post und die genaue Beschreibung bei Treadwell, II, S. 388 ff.).

Die Bestimmung der übrigen Bestandteile. Wie schon erwähnt, können die Metalloxyde zugleich auch in dem Alkaliaufschluß bestimmt werden, außer den Alkalien. Vorteilhafter ist ein besonderer Aufschluß mit Flußsäure und Schwefelsäure, wobei das Fluor sich verflüchtigt, so daß in der erhaltenen Lösung sämtliche Basen bequem ermittelt werden können.

Analyse bor- und fluorhaltiger Gläser. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fluor kann die Bestimmung der Borsäure durch Abdestillieren usw. wie gewöhnlich ausgeführt werden; doch muß man zur Freisetzung der Borsäure nicht Salpetersäure, sondern Essigsäure verwenden. Umgekehrt wird die Fluorbestimmung bei Anwesenheit von Borsäure wie sonst gemacht, weil das auf Zusatz von Chlorkalziumlösung sich bildende Kalziumborat in Essigsäure löslich ist.

Bemerkung. Eine genaue Beschreibung einer „Analyse bor- und fluorhaltiger Emaille“ sowohl mit Bestimmung der Säuren, als auch der Basen, die in gleicher Weise auf Gläser angewendet werden kann, findet sich in der Abhandlung „Über Eisenblechemaille“, Dissertation von H. Havas, Karlsruhe 1910. Interessant hierbei ist besonders, daß sich Havas gezwungen sah, den Borsäuregehalt bei sämtlichen Gläsern nur aus der Differenz zu bestimmen, da er nach der Gooch-Rosenblattschen Methode bis zu 25 % zu niedrige Werte fand, weil sowohl im Kieselsäure-Basenrückstande als auch im Destillationsrückstande selbst bei zwölf-fachem Abdestillieren noch Borsäure vorhanden war.

γ) Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure selbst wird am besten in einem eigenen Aufschluß mit Flußsäure und Schwefelsäure ausgeführt; hierbei verwendet man aber möglichst wenig Schwefelsäure und erhitzt schließlich nur so lange, bis alles Fluor entwichen ist, aber nicht bis zur Verdampfung von Schwefelsäure, weil sich sonst Phosphorsäure verflüchtigen könnte. Der Rückstand wird mit Salpetersäure aufgenommen und in der Lösung die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt. Sollte auch Arsen vorhanden sein, so müßte dieses zuerst mit Schwefelwasserstoff abgeschieden werden!

Es können aber Phosphorsäure und Kieselsäure gleichzeitig in einem Sodaufschluß bestimmt werden, obwohl besonders phosphorsaurer Kalk von schmelzenden Alkalien nur schwer zersetzt wird. Es wird mit Salpetersäure eingedampft und die Kieselerde, wie gewöhnlich, abgeschieden; zu beachten ist, daß die Fällung immer kleine Mengen von Phosphorsäure eingeschlossen enthält. Im Filtrat kann dann die Phosphorsäure ebenfalls nach der Molybdänmethode bestimmt oder mit Silberlösung abgeschieden werden, die Fällungsmittel müssen dann mit H_2S entfernt werden, falls man auch noch die anderen Metalle bestimmen will. Auch ist manchmal für Gläser eine gleichzeitige Bestimmung von Phosphorsäure, Tonerde und Eisenoxyd sehr vorteilhaft, wie ausführlich bei Treadwell, II, S. 95 ff., beschrieben.

Die Bestimmung der übrigen Bestandteile erfolgt, soweit sie nicht schon vorher angegeben, am besten in einem Flußsäure-Schwefelsäureaufschluß — es kommt auf eine etwaige Verflüchtigung der Phosphorsäure nicht an —, nach Entfernung der Phosphorsäure nach einem der bekannten Verfahren.

Analyse von Phosphorsäure, Bor und Fluor enthaltenden Gläsern. Ist neben Phosphorsäure auch Borsäure vorhanden, so bestimmt man die Phosphorsäure in einem Flußsäureaufschluß, da sich ja hierbei die Borsäure verflüchtigt, ebenso die basischen Bestandteile; Kieselsäure und Borsäure werden wie gewöhnlich ermittelt.

Ist neben Phosphorsäure noch Fluor vorhanden, so können die Kieselsäure und die metallischen Bestandteile wie gewöhnlich in solchen Gläsern festgestellt werden, ebenso die Phosphorsäure, nicht aber das Fluor, weil das Kalziumfluorid stets mit Kalziumphosphat verunreinigt würde. In diesem Falle führt man die Soda-schmelze wie gewöhnlich aus, ebenso ihre Zersetzung wie beim

Fluor; die Hauptmenge der Phosphorsäure scheidet sich dann von der Kieselsäure ab, etwas geht aber in Lösung und muß hier nächst mit Silberlösung vom Fluor getrennt werden, das lösliche Silber wird mit NaCl entfernt und im Filtrat das Fluor bestimmt. (Näheres siehe Treadwell, II, S. 391.)

Sollte der (seltene) Fall eintreten, daß alle drei Bestandteile in einem Glase vorhanden sind, so müßte der Analysengang nach den eben besprochenen Verfahren eingerichtet werden.

e) Die Bestimmung der Trübungs-, Färbungs- und Entfärbungsmittel

Die Analyse getrübler und gefärbter Gläser wird im allgemeinen wie die farbloser, klarer Gläser vorgenommen. Der Aufschluß richtet sich nach dem Vorhandensein der anderen hauptsächlichsten Bestandteile, sonst bestimmt man die meisten metallischen färbenden Oxyde am einfachsten in einem Flußsäureaufschluß. Tritt hierbei keine völlige Lösung ein, so ist entsprechend dem qualitativen Analysengang (siehe früher) je nach der Art der vorhandenen Elemente verschieden zu verfahren.

Die Bestimmung verschiedener Färbungs- und Trübungsmittel wie Eisen- und Manganoxyd, Fluor und Phosphorsäure, wurde schon im Laufe der bisherigen Untersuchungsverfahren besprochen. Die übrigen Bestandteile ermittelt man am besten in einem Flußsäureaufschluß, der dann gleichzeitig zur Bestimmung der eigentlichen Glasbildner (Blei, Kalk, Alkalien) dienen kann. Sind einzelne Färbungs- oder Entfärbungsmittel, wie Gold, Selen, Kobalt- und Nickeloxyd, in sehr kleinen Mengen vorhanden, so benutzt man zu ihrer Bestimmung einen besonderen Aufschluß von 5—10 g Glaspulver.

Hier sei noch auf einige Fälle aufmerksam gemacht.

Zinn, Antimon, Arsen. Enthalten Gläser Zinn oder Antimon etwa auch noch Arsen, so treten Schwierigkeiten bei der gewöhnlichen Analyse insofern auf, als bei einem Soda- oder Flußsäureaufschluß mit nachfolgender Lösung in Salpetersäure oft die Kieselsäure nur schwer von Zinn- und Antimonoxyd völlig zu trennen ist oder eine unvollständige Abscheidung oder Lösung dieser Stoffe eintritt. In diesem Falle kann es von großem Vorteil sein, diese drei Elemente durch einen Aufschluß mit Soda und Schwefel, von jedem etwa 3 g auf 1 g Glaspulver, im Porzellantiegel zu trennen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und filtriert, im Filtrat weiter nach den üblichen Verfahren die Trennung und Bestimmung dieser Elemente durchgeführt. — Ein besonderer Untersuchungs-

gang von Zinnoxid enthaltenden Gläsern ist im „Sprechsaal“ 1903, S. 1417, ausführlich beschrieben.

Über die quantitative Analyse von Sengläsern finden sich genaue Angaben in der Abhandlung „Untersuchungen über Sengläser“ von O. Witt im „Sprechsaal“ 1914, Nr. 27. Das Glas wird mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen¹⁾ und aus der Lösung das Selen statt mit Zinnchlorür besser mit schwefliger Säure abgeschieden, wodurch man eine fast quantitative Fällung erhält. Besser noch läßt man die selenige Säure aus Jodkalium das Jod in Freiheit setzen und titriert oder bestimmt das Jod kolorimetrisch. So wurden in einem Glase, welches nach der Berechnung aus dem Satz 0,026 % Selen enthalten sollte, als Mittel mehrerer übereinstimmender Analysen 0,021 % Selen gefunden. — Entfärbungsselen gesondert quantitativ zu bestimmen, ist zwecklos, da die in den Glassatz eingeführte Menge in der Schmelze nicht ganz erhalten bleibt, sondern teilweise verdampft.

Schwefel und Schwefelsäure, Chlor. Wie schon bei der qualitativen Analyse erwähnt, können gelb gefärbte Gläser Schwefel als Alkalisulfid, mit Sulfat oder mit sulfat- und chloridhaltigen Rohstoffen erschmolzene Gläser auch Sulfate und Chloride enthalten. Die quantitative Bestimmung von Sulfidschwefel erfolgt nach den gewöhnlichen Methoden im Sodaaufschluß, ebenso die Ermittlung von Sulfat und Chlorid im Sodaaufschluß (schwefelsäure- und chlorfreie Soda verwenden!) nach Abscheidung der Kieselsäure durch Fällung mit Barium- oder Silberlösung. — Über die in Gläsern gefundenen Mengen an Sulfat und Chlorid, sowie über die genaue Sulfatbestimmung siehe die Abhandlung „Löslichkeit einiger Salze im Glase“ im „Sprechsaal“ 1913, Nr. 7.

f) Analysen von Glasmalerfarben.

(Opak- und Transparentemails, Schmelzfarben.)

Wie schon bei der qualitativen Analyse erwähnt, gehören diese Produkte zu den meist schon durch Salz- oder Salpetersäure allein zersetzlichen Gläsern.

Steht ein sogenannter farbloser Fluß (Opakemail, Kristallemail) zur Untersuchung, der meist nur aus Kieselsäure und Bleioxid, vielleicht auch Borsäure und Natron zusammengesetzt ist, so kann man durch mehrmaliges Eindampfen der feinst pulverisierten Probe mit Salpetersäure eine vollständige Trennung der Kieselsäure von Blei erreichen

1) Beim Aufschluß mit Alkalikarbonat wird Selen vollständig flüchtig.

(Prüfung der Kieselerde auf Blei mit Schwefelammonium); im Filtrat wird dann mit Schwefelsäure das Blei bestimmt. Sind auch Borsäure und Natron vorhanden, so zersetzt man am besten mit Flußsäure, bestimmt in der Lösung Blei und Natron, ermittelt die Borsäure aus der Differenz oder durch eine eigene Borsäurebestimmung.

Bei Glasmalerfarben, bei denen der Farbstoff mit dem Fluß verschmolzen wurde, kann man wie vorher verfahren und in der salpetersauren Lösung neben dem Blei auch die Farbstoffe bestimmen. Andernfalls macht man den gewöhnlichen Analysengang blei- und borsäurehaltiger Farbgläser.

Bei Glasmalerfarben, bei denen der Farbkörper nur mit dem vorher allein geschmolzenen Fluß vermischt ist, läßt sich meist mit Salpetersäure auch eine Zersetzung des Flusses erreichen, während die scharf geglühten und daher säurebeständigen Farbkörper nicht angegriffen und somit oft für sich allein abgeschieden werden. Freilich ist auch hier für eine genaue Analyse oft ein Flußsäureaufschluß nötig.

Aufschluß von Farbgläsern und Glasmalerfarben mit Königswasser. Handelt es sich bei Farbgläsern vor allem um den qualitativen Nachweis größerer Mengen von Farbstoffen, so genügt oft ein Aufschluß mit Königswasser, um so viel in Lösung zu erhalten, daß man den Gang der Analyse durchmachen kann. Man dampft 10—20 g feinst (!) pulverisierten Glases mehrmals mit Königswasser ab, zum Schluß noch mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure allein, verdünnt und filtriert, das Filtrat verwendet man zur Untersuchung.

Glasmalerfarben (Glasmails und Schmelzfarben) sind meist bleireiche, zum Teil borsäurehaltige, leicht schmelzbare und leicht zersetzliche Gläser, welche zu den schon durch Salz- oder Salpetersäure allein zersetzlichen Silikaten gehören und danach behandelt werden. Die gefärbten Muster enthalten oft den Farbkörper nicht mitverschmolzen, sondern nur beigemischt; in letzterem Falle wird der Farbkörper meist von der Säure nicht angegriffen und erleichtert so die Untersuchung.

Analysen aus der Laboratoriumspraxis des Verf. Zwei von einer Glasmalerei eingesandte Glasflüsse sollten auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht und danach der Glassatz berechnet werden; es handelte sich um zwei farblose, durchgeschmolzene Glasflüsse in Pulverform. Bei der qualitativen Untersuchung ergab der eine, „Fluß B“ genannt, als Bestandteile Kieselsäure, Bleioxyd,

Borsäure, der andere, „Komposition III“ genannt, nur Kieselsäure und Bleioxyd.

Nun wurde versucht, die beiden Flüsse zunächst nur nach einem Salpetersäureaufschluß zu analysieren. Abgewogene Proben wurden mit HNO_3 mehrmals abgedampft, dann mit sehr verdünnter HNO_3 aufgenommen, filtriert, der Rückstand als Kieselsäure, im Filtrat das Blei als Sulfat bestimmt; so wurden bei „Fluß B“ 15,1 % SiO_2 und 69,8 % PbO , bei „Komposition III“ 31,2 % SiO_2 und 61,5 % PbO gefunden. Allein die Untersuchung der Kieselsäuren zeigte, daß sie noch Blei eingeschlossen enthielten.

Nun wurde von beiden Mustern ein Flußsäureaufschluß gemacht zwecks genauer Bestimmung des Bleioxyds; so wurden bei „Fluß B“ 78,0 % Bleioxyd, bei „Komposition III“ 70,0 PbO gefunden.

Um nun doch auch die Kieselsäure einwandfrei festzustellen, wurde diese nochmals in einem Sodaufschluß bestimmt. Während bei Fluß B die Kieselsäurebestimmung glatt vor sich ging und 10,1 % SiO_2 ergab, gestaltete sie sich bei „Komposition III“ äußerst schwierig, da trotz aller Vorsichtsmaßregeln und Kunstgriffe das Bleioxyd schwer von der Kieselsäure zu trennen war; so wurden zuerst 59,8 % „ SiO_2 “ gefunden und im Filtrat nur 33,6 % PbO . Diese „ SiO_2 “ wurde dann mit Soda nochmals aufgeschlossen, jetzt verblieben nur mehr 39,5 % „ SiO_2 “ (nebenbei ergaben sich abermals 10,1 % PbO), endlich wurde diese „ SiO_2 “ mit HF „rektifiziert“, wobei nochmals 8,8 % PbO gefunden wurden, so daß tatsächlich zufälligerweise fast genau entsprechend dem Salpetersäureaufschluß — 30,7 % reine SiO_2 vorhanden waren. — Die Borsäure bei „Fluß B“ wurde aus der Differenz bestimmt.

Aus den kurzen Angaben dieses Beispiels ergibt sich die große Schwierigkeit einer Analyse solcher bleireicher Glasflüsse, wofür sich ein bestimmtes Verfahren nicht angeben läßt.

Bemerkung. Der Aufschluß von Gläsern und anderen Stoffen mit Flußsäure darf natürlich auf keinen Fall in Glas- oder Porzellengefäßen ausgeführt werden, höchstens noch in Bleigeßäßen, wenn nicht auf Blei zu prüfen ist. So kam es vor, daß in Eisenerzen Phosphor und Zink gefunden wurden, während sich bei einer Vergleichsanalyse die Abwesenheit dieser Stoffe ergab; nun stellte sich heraus, daß im ersten Falle der Aufschluß des unlöslichen Rückstandes mit Flußsäure in einem Glasgefäß vorgenommen war, welches nach der Untersuchung Zinkoxyd und Arsensäure enthielt, wobei letztere anfänglich noch mit Phosphorsäure verwechselt wurde. (Näheres hierüber siehe den Aufsatz „Über

Fehlerquellen für Phosphor- und Zinkbestimmungen bei Verwendung von bestimmten Laboratoriumsgläsern" im „Sprechsaal“ 1912, Nr. 52.)

B) Prüfung der chemischen Eigenschaften.

Die chemischen Eigenschaften der Gläser selbst --- praktisch kommen vor allem in Betracht ihre Widerstandsfähigkeit gegen Luft und Wasser, Säuren, Salze und andere Chemikalien, sowie die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung werden in der „Monographie über Glas“ des Verf. ausführlich behandelt. Hier sind hauptsächlich die einzelnen Untersuchungsmethoden, nach denen diese Eigenschaften, also vor allem die chemische Widerstandsfähigkeit, geprüft werden können, zu beschreiben; im Laufe der Zeit sind von verschiedenen Fachmännern zahlreiche Verfahren, je nach der Art der Gläser und dem Zwecke der Untersuchung, ausgebildet worden.

1. Die Salzsäureprobe von R. Weber.

Dieses Verfahren ist zur raschen Prüfung für alle Gläser, besonders die gewöhnlichen Gebrauchsgegenstände aus Hohlglas, Tafel- und Spiegelglas, auf Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärrillen und Chemikalien allgemein anwendbar, wenn auch weniger genau. Das betreffende Hohl- oder Tafelglasstück wird mit Wasser und Alkohol gut gereinigt und dann Salzsäuredämpfen ausgesetzt, indem man das Glas auf Glasstäbchen über eine Schale mit rauchender Salzsäure legt, eine Glasglocke darüber stürzt und etwa 24 Stunden stehen läßt. Danach läßt man in einem staub- und ammoniakfreien Raum abdunsten; bei genauer Arbeit trocknet man über Ätzkalk unter einer Glasglocke, ähnlich wie vorher. Nach der Probe zeigen mangelhafte Gläser einen starken, weißlichen Beschlag von Chloriden der Alkalien, bessere Gläser lassen nur einen schwachen Hauch erkennen oder zeigen nur Irlisieren; ganz gute Gläser müssen völlig unangegriffen und blank erscheinen. Hierbei betrachtet man die Oberfläche im reflektierten Licht; nur wenig beschlagene Scheiben hält man einem Fenster parallel und sieht in einem Winkel von $30-40^{\circ}$ darauf, wobei sich dann auch die zartesten, hauchförmigen Beschläge erkennen und in ihrer Stärke mit anderen vergleichen lassen. Freilich setzt die Probe ein geübtes Auge voraus; rauhe Glasflächen können nicht geprüft werden, weil hier der Reif nicht zu erkennen ist. Zu beachten ist noch, daß rasch gekühlte, also z. B. vor allem an der Luft schnell er-

kaltete Gläser, auch wenn sie von schlechter Zusammensetzung sind, an der Oberfläche sehr hart werden (Hartglas) und daher selten einen Angriff zeigen; hier muß man die Einwirkung der Salzsäuredämpfe vor allem auf die Bruchflächen beobachten.

2. Die Eosinprobe von F. Mylius.

Sehr gut läßt sich die Beschaffenheit eines Glases durch Farbreaktionen erkennen, indem Wasser dem Glase Alkalien entzieht und diese auf Farbstoffe entsprechend einwirken, so daß z. B. rote Lackmuslösung blau, farbloses Phenolphthalein rot wird. Eine besonders scharfe Reaktion erhält man nach Mylius mit Eosin oder auch mit Jodeosin. Man verwendet eine Lösung von 0,1 g Eosin in 100 cem mit Wasser durch Schütteln gesättigten Äthers. Das zu prüfende Glasstück wird sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann, noch mit Äther bedeckt, in die Eosinlösung gebracht — bei Hohlgefäßen kann man auch die Eosinlösung eingießen — und läßt 24 Stunden einwirken. Dann wird herausgenommen und mit Äther abgespült; je nach seiner Angreifbarkeit ist das Glas mit einer mehr oder weniger stark rot gefärbten Schicht bedeckt, die gewöhnlich gleichartig und durchsichtig, bei sehr schlechten Gläsern auch matt und kristallinisch erscheint. Auf schlechte Gläser wirkt auch die Eosinlösung sofort ein, bei besseren Gläsern erst nach einigen Stunden. Bei Versuchen von Mylius führte die Eosinprobe durchweg zu derselben Beurteilung der verschiedenen Gläser wie die von Weber, jedenfalls ist aber erstere wegen der Einfachheit ihrer Ausführung in den meisten Fällen vorzuziehen.

Handelt es sich bloß darum, überhaupt festzustellen, ob ein alkalihaltiges oder alkalifreies Glas vorliegt, so genügt ein mehrstündiges Kochen der Glasprobe mit heißem Wasser und Zusatz von Phenolphthalein: Die rotviolette Färbung läßt sofort die Anwesenheit von Alkali erkennen, ihre Stärke läßt auch auf alkalireiches oder alkaliarmes Glas schließen.

3. Qualitätsprüfung für Glas durch Photographieren.

Hier sei noch auf eine Qualitätsprüfung für Glas durch Photographieren hingewiesen. Die Gläser werden der Wirkung von hochgespanntem Dampf ausgesetzt, wobei eine ihrem Alkaligehalt und somit ihrer Güte entsprechende Zersetzung eintritt; diese wird bei den einzelnen Glassorten photographisch festgehalten, wodurch sich eine übersichtliche Qualitätsprüfungstabelle ergibt. Nähere Ausführungen hierüber siehe „Keramische Rundschau“ 1912, S. 506.

Weitere, besonders quantitative Untersuchungsmethoden beruhen auf der Bestimmung des Gewichtsverlustes, den die Glassubstanz durch Löslichkeit bei einer bestimmten Behandlung mit Wasser, Säuren usw. erleidet. Hierbei kann verschieden vorgegangen werden. Kleine Kolben, Fläschchen usw. können nach der Behandlung und Reinigung sofort wieder gewogen und so der Gewichtsverlust bestimmt werden. Meist aber werden Hohlglasgefäße (Becher, Kolben) von bestimmtem Volumen mit der betreffenden Flüssigkeit ausgekocht, und dann wird der in Lösung gegangene Anteil nach verschiedenen Verfahren bestimmt. Es kann aber auch Glaspulver, das durch Aussieben auf eine bestimmte Korngröße gebracht wurde und so einen Anhaltspunkt für die dem Angriff ausgesetzte Oberfläche gibt, verwendet werden. Am wenigsten genau ist die Probe mit kleinen Glasstücken, die nur dem Gewichte nach, aber nicht der Oberfläche nach einander gleich sind.

Hierher gehören folgende Methoden:

4. Das Verfahren von Schwarz.

Die Glasproben werden gepulvert und durch feinste Mullgaze gesiebt, 5 g werden mit 50 ccm 10proz. Salzsäure bei 40° etwa 24 Stunden unter häufigem Umschütteln digeriert. Hierauf werden 40—45 ccm abfiltriert, und nach dem Abdampfen wird der in Lösung gegangene Rückstand gewogen. Gute Gläser geben weniger als 1 % ab; 2 % scheinen immer noch zulässig.

5. Verfahren des Chemischen Laboratoriums für Tonindustrie.

Das bei Post zunächst für Tonwaren angegebene Verfahren kann auch für Gläser im besonderen zur Prüfung auf Säurebeständigkeit benutzt werden. Man pulverisiert das Glas und verwendet nur Korn von einer bestimmten Größe, welches durch ein Sieb von 60 Maschen (auf 1 qcm) hindurchgeht, auf einem 120maschigen Sieb aber liegen bleibt. Das Pulver wird gegebenenfalls noch gewaschen und getrocknet. Sodann werden 100 g in einer Platinschale mit einer Mischung von 25 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure, 10 Gewichtsteilen konzentrierter Salpetersäure und 65 Gewichtsteilen Wasser übergossen und so lange zum Kochen erhitzt, bis Wasser und Salpetersäure völlig verdampft sind und die Schwefelsäure stark raucht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser und konzentrierter Salpetersäure verdünnt, nochmals zum Kochen erhitzt, die Flüssigkeit abgossen und das Pulver mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Bei diesem Prüfungsverfahren erweist sich fast kein Glas

als völlig widerstandsfähig, dagegen sind die Zahlen als Vergleichswerte wohl brauchbar.

Verf. hat nach einem aus beiden letzten Methoden kombinierten Verfahren Zirkonerde enthaltendes Glas mit zirkonfreiem Glase bezüglich der chemischen Widerstandsfähigkeit verglichen und folgende Ergebnisse gefunden: Im ersten Fall ergaben 1,5 g Glaspulver, 1 Stunde mit 100 cem $\frac{n}{I}$ -Salzsäure erhitzt, auf 1 g der zirkonfreien Probe 16,7 mg, der zirkonhaltigen Probe nur 8,6 mg Bestandteile ab, im zweiten Fall 23,7 bzw. 13,4 mg.

6. Das Prüfungsverfahren des Materialprüfungsamtes Berlin.

Dieses wendet eine zunächst für Baumaterialien gedachte Probe auch auf Glas an, indem z. B. Glasstücke von 5—8 g Gewicht (ohne Rücksicht auf Form und Oberfläche) der Einwirkung von konzentrierten Säuren und Laugen zunächst 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur, dann 6 Stunden bei Kochhitze ausgesetzt, gegebenenfalls auch noch einer $\frac{1}{4}$ stündigen Soda- oder Bisulfatschmelze unterworfen und dann nach der Reinigung wieder getrocknet und gewogen werden und so der Gewichtsverlust verglichen wird. — Verf. hatte auf Wunsch selbst schon Gelegenheit, nach diesem Verfahren gerade Glas zu untersuchen, allein er erhielt damit keine brauchbaren Werte. Dies ist auch nicht möglich, wenn man bedenkt, daß das gleiche Gewicht (oder der darauf umgerechnete Wert) noch lange nicht besagt, daß die Oberfläche der Glasstücke, auf die es allein ankommt, gleich ist. Das Verfahren mag für Baumaterialien, wie Steine usw., ganz brauchbar sein, für Glas jedoch eignet es sich nur dann, wenn man regelmäßig begrenzte Stücke zur Verfügung hat.

7. Die Methode von R. Weber und E. Sauer durch Auskochen von Glasgefäßen.

Man wählt hierzu Glasgefäße von bestimmter Größe, deren Inhalt sich möglichst genau messen oder berechnen läßt, reinigt mit Wasser und Alkohol, trocknet und wägt. Dann füllt man gleichmäßig mit den zu prüfenden Flüssigkeiten, kocht 3—5 Stunden damit unter zeitweiligem Nachfüllen der verdampfenden Flüssigkeitsmenge, entleert danach, trocknet, bestimmt den Gewichtsverlust und berechnet auf 100 cem. Weber hat auf diese Weise zehn Gläser, deren chemische Zusammensetzung er durch Analyse ermittelte, auf Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, 25proz. Schwefelsäure, 12proz.

Salzsäure, 10proz. Ammoniak, 2proz. phosphorsaures Natron, 2proz. kohlensaures Natron geprüft; so betrug die Abnahme im 100 cem. Kölbchen bei Wasser 4,5—62,5 mg, bei Salzsäure 0—85 mg, bei kohlensaurem Natron 25—283 mg. (Ausführliche Tabellen mit Analysen der Gläser siehe bei Post II, 1, S. 205 ff.)

8. Die quantitativen Methoden von Mylius und Förster, insbesondere die titrimetrische und kolorimetrische Bestimmung der Lösungsprodukte.

Mylius hat zuerst für 14 verschiedene Glasarten folgende Untersuchungsmethode angewendet. Die im eisernen Mörser zerkleinerten Gläser erhielten durch zwei Siebe ein gleichmäßiges, ziemlich grobes Korn. Dann wurden Mengen von 8,01 cem Volumen abgewogen und mit 70 cem Wasser in einem mit Rückflußkühler versehenen Plattingeß auf dem Wasserbade 5 Stunden erhitzt, hierauf filtriert; 60 cem des Filtrates dienten zur quantitativen Bestimmung der gelösten Bestandteile. — Später wurden von Mylius und Förster zehn selbst hergestellte Probeschmelzen in ähnlicher Weise untersucht, die in Lösung gegangenen Anteile von je etwa 20 g angewandten Glaspulvers nach ihren einzelnen Bestandteilen (SiO_2 , K_2O , Na_2O) gewichtsanalytisch genau bestimmt. Endlich wurde die Methode noch auf elf Gebrauchsgläser angewandt und das Ergebnis ebenfalls in einer Tabelle zusammengestellt.

Da bei der Zersetzung von Glas durch Wasser die Auflösung der Alkalien eine Hauptrolle spielt, so haben Mylius und Förster vorgeschlagen, danach das Glas zu beurteilen. Hierbei sind aber empfindliche quantitative Methoden zur Bestimmung kleiner Alkalimengen nötig, die durch folgende zwei Verfahren gelingt:

1. Titration mit $\frac{n}{1000}$ -Schwefelsäure, wobei die gewöhnlichen Indikatoren versagen, die wohl aber mit Jodeosin und Äther auszuführen ist. Zur Herstellung der $\frac{n}{1000}$ -Schwefelsäure muß neutralisiertes Wasser verwendet werden, sie ist in guten Gläsern einige Zeit haltbar. Titriert wird in kleinen Stöpselflaschen: Die Lösung wird mit der ätherischen Jodeosinlösung überschichtet und färbt sich dabei rot, dann wird Säure bis zur Entfärbung zugegeben; 1 cem $\frac{n}{1000}$ -Säure entspricht 0,031 mg Na_2O oder 0,047 mg K_2O ; so können 0,1 mg Na_2O in 100 cem Wasser noch genau bestimmt werden.

2. Noch empfindlicher ist die kolorimetrische Bestimmung mit ätherischer Jodeosinlösung. Eine alkalische Lösung färbt sich hiermit um so stärker rosa, je mehr Alkali vorhanden ist. Die Rotfärbung kann dann kolorimetrisch mit Lösungen von bekanntem Alkaligehalt und daher von bestimmter Färbung verglichen werden.

Mit diesen Verfahren haben Mylius und Förster eine große Anzahl im Handel befindlicher Gläser für chemische Geräte verglichen; dabei wurde zunächst die bekannte Tatsache festgestellt, daß Glas besonders anfangs verhältnismäßig viel Alkali abgibt; nach diesen Erfahrungen wurde dann folgende technische Prüfung von Glasgefäßen vorgeschlagen:

Die Gefäße werden zuerst 3 Tage lang mit kaltem Wasser von 20° behandelt; die entstandene Lösung, welche die Verwitterungsprodukte enthält, wird beseitigt. Dann behandelt man nochmals 3 Tage mit reinem Wasser von 20°; die erhaltene Lösung wird mit Jodeosin auf ihren Alkaligehalt geprüft, das Ergebnis ist das Maß für die Angreifbarkeit des Glases durch kaltes Wasser. Endlich setzt man die Gläser einer einstündigen Wirkung von heißem Wasser von 80° aus und bestimmt wieder den Alkaligehalt. Später stellte sich heraus, daß die Behandlung mit reinem Wasser von 20° besser 1 Woche und die mit heißem Wasser von 80° besser 3 Tage andauern soll.

Nach diesem Verfahren wurden, um nur einige Beispiele anzuführen, folgende Ergebnisse gefunden:

Glasorte Nr.	Abgabe von 0,001 mg Alkali (Na ₂ O) auf 1 qdem	
	8 Tage bei 20°	3 Stunden bei 80°
1	2,5	2,7
4	8,9	28,2
10	16,6	65,0
15	32,0	217,0

9. Die elektrische Methode von Kohlrausch.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wird die Leitfähigkeit für den elektrischen Strom herangezogen, indem reines Wasser fast gar nicht leitet, während seine Leitfähigkeit durch Auflösung von Basen, Säuren und Salzen mit wachsendem Gehalt gesetzmäßig zunimmt. Für ein auf physikalische Messungen eingerichtetes Laboratorium ist dieses Verfahren verhältnismäßig einfach. Kohlrausch hat eine große Anzahl von Gläsern nach diesem Verfahren geprüft; auch Haber und Schwenke haben sie benutzt.

10. Methoden für besondere Zwecke.

Hier sei zunächst die Prüfung des Glases auf Angreifbarkeit durch überhitztes Wasser erwähnt, wie es für Wasserstandsgläser und chemische Einschließröhren in Betracht kommt. Vorversuche hat Förster gemacht, indem er Glasröhren etwa zu Dreiviertel mit reinem Wasser füllte, zuschmolz und dann aufrecht 6 Stunden in siedendem Anilin erhitze. Darauf konnte die Zersetzung der Röhre sowohl unten durch das Wasser, wie von oben durch den Dampf sehr gut beobachtet werden. Die gelösten Alkalimengen wurden durch Titration mit $\frac{n}{10}$ -HCl bestimmt. - Eine eingehendere und genauere Prüfung hat Förster später mit zehn Gläsern in ähnlicher Weise ausgeführt.

Eine Probe auf die Haltbarkeit von optischen Gläsern stammt von Zschimmer: Runde Glasscheibchen von 10 mm Durchmesser werden der Einwirkung von warmer, feuchter Luft ausgesetzt, die etwa auftretenden Veränderungen können mikroskopisch verfolgt werden.

Eine Prüfung auf Glasquellung hat Schott angegeben. Glasproben in Gestalt von Röhren oder Scheiben werden 5 Tage nacheinander mit heißem Wasser digeriert, dann sorgfältig gereinigt, über Schwefelsäure getrocknet und erst vor, dann nach der Behandlung mit Wasser und schließlich nach dem Erhitzen auf 150° gewogen.

Die Verwitterung des Glases hat Mylius eingehend studiert („Sprechsaal“ 1910, Nr. 40). Nach ihm wird die Verwitterbarkeit der verschiedenen Glasarten gemessen durch alkalimetrische Feststellung der Verwitterungsbeschläge, bezogen auf die Einheit der Verwitterungsdauer. Dabei ist zunächst festzustellen, welche Werte die Reaktion bei frisch angebrochenem Glase, d. h. bei der Verwitterungsdauer Null ergibt. Hierzu dient die Eosinprobe, bei welcher durch Eintauchen des Glasstückes in eine ätherische Lösung des Farbstoffes eine für die Berührungszeit konstante Menge von Jodeosin auf die Bruchfläche bei 18° in 1 Minute niedergeschlagen wird (sogenannte Minutenprobe). Die Menge des Jodeosins wird kolorimetrisch bestimmt, auf 1 qm berechnet und in Milligrammen ausgedrückt. Die an frischen Bruchflächen erhaltenen Werte werden als „natürliche Alkalität“ des Glases bezeichnet, dagegen als „Wetteralkalität“ diejenigen Werte, welche mit der gleichen Eosinprobe bei Parallelversuchen an Bruchstücken ausgeführt werden, die eine sieben tägige Verwitterung erfahren haben; man

stellt hierzu am Glase frische Bruchstellen her und setzt diese einer Verwitterung von 7 Tagen in einer abgeschlossenen Atmosphäre von mit Wasser gesättigter Luft bei 18° aus.

Eine hydrolytische Klassifikation der Gläser, in der die Verwitterungswerte zugrunde gelegt und die Abstände der Verwitterbarkeit den Unterschieden der Löslichkeit der Glasarten angepaßt werden, schlägt Mylius vor und kommt dann zu einer bestimmten Einteilung der Gläser. (Näheres siehe „Silikat-Zeitschrift“ 1913, Nr. 1—3.)

Schlußbemerkung. Ausführliche Angaben über die verschiedenen Prüfungsmethoden auf die chemischen Eigenschaften der Gläser mit zahlreichen Prüfungsergebnissen finden sich in den Büchern „Jenaer Glas“ von H. Hovestadt und „Die Glasfabrikation“ von R. Dralle; dortselbst ist auch sämtliche Sonderliteratur angegeben.

Soll unter den aufgeführten Methoden eine Auswahl für allgemeine technische Zwecke getroffen werden, so wäre für qualitative Zwecke die Salzsäureprobe von Weber oder die Eosinprobe von Mylius anzuwenden, für quantitative Bestimmungen das Verfahren des Chemischen Laboratoriums für Tonindustrie, im besonderen für Glaspulver das Verfahren von Weber-Sauer für Glasgefäße; erst für sehr genaue Untersuchungen käme die titrimetrische bzw. kolorimetrische Jodeosinprobe von Mylius oder gar die elektrische Probe von Kohlrausch in Betracht. — Ein allgemein gültiges und allgemein angenommenes Verfahren ist bis jetzt noch nicht aufgestellt.

C) Prüfung der physikalischen Eigenschaften.

Die Prüfung der physikalischen Eigenschaften des Glases gehört im allgemeinen nicht mehr in den Bereich des Glashüttenchemikers; denn praktisch handelt es sich meist um die Untersuchung von Spezialgläsern, wie optischen Gläsern, Thermometergläsern usw. Gewöhnlich werden auch hier die gewöhnlichen physikalischen Methoden angewendet, manchmal natürlich eigens für Glas abgeändert. Es ist unmöglich, im Rahmen dieses Buches die einzelnen Verfahren ausführlich zu beschreiben, weshalb auf die einschlägige Literatur verwiesen sei, unter der vor allem das Buch „Jenaer Glas“ von H. Hovestadt eine zusammenfassende Darstellung gibt (siehe auch des Verf. „Monographie“); ferner enthält das Werk von R. Dralle, I. Bd., einzelne neuere Methoden.

1. Mechanische Eigenschaften.

Hier kommen vor allem in Betracht das spezifische Gewicht, die Zug- und Druckfestigkeit, Elastizität und Zähigkeit, Sprödigkeit und Härte.

Das spezifische Gewicht des Glases wird nach den gewöhnlichen physikalischen Methoden bestimmt. Außerdem kann es aus der chemischen Zusammensetzung berechnet werden (siehe „Monographic“).

Die Zugfestigkeit wird ausgedrückt durch das geringste Gewicht, das, an einem Glasstab von 1 qmm Querschnitt aufgehängt, diesen zerreißt. Sie wurde z. B. von Winkelmann und Schott für 17 Glasarten bestimmt. Der hierbei angewandte Apparat ist dem von W. Voigt und A. Sella zu Beobachtungen über die Zerreißfestigkeit des Steinsalzes benutzten nachgebildet. Die beobachteten Zahlen schwankten zwischen 3,5 und 8,5 kg.

Die Druckfestigkeit wird ausgedrückt durch das Gewicht in Kilogramm auf 1 qmm, das gerade einen Glaswürfel von 1 mm Seitenlänge zu zerdrücken vermag. Im Anschluß an obige Beobachtungen haben Winkelmann und Schott auch die Druckfestigkeit der 17 Gläser untersucht. Als Druckapparat diente eine mit Oel gefüllte Presse; in diese werden Glassäulchen, die annähernd Würfel von etwa 6 mm Kantenlänge darstellen, zwischen zwei Stahlplatten dem ansteigenden Druck unterworfen und bis zu Staub zersprengt, was plötzlich unter lautem Knall und deutlich wahrnehmbarem Aufleuchten im Dunkeln geschieht. Bei diesen Versuchen wurden als Werte für die Druckfestigkeit 60—126 kg festgestellt.

Zug- und Druckfestigkeit lassen sich aber auch aus der chemischen Zusammensetzung des Glases berechnen, wobei die Abweichungen im Mittel nur 8 oder 6,4 % betragen.

Die Elastizität des Glases wurde von Schott und Winkelmann mehrfach untersucht nach folgendem Prinzip: Wird ein Stab von rechteckigem Querschnitt auf zwei feste Schneiden gelegt und in der Mitte belastet, so erfährt er eine Durchbiegung, bei der sich jede Stabhälfte um einen gewissen Winkel dreht. Daraus läßt sich nach einer bestimmten Formel der Elastizitätskoeffizient berechnen. Zur Bestimmung des Drehungswinkels hat A. König einen besonderen Spiegelapparat vorgeschlagen, der in verschiedenen Abänderungen benutzt wird.

Die Zähigkeit des Glases in flüssigem Zustande ist für die Formgebung bedeutungsvoll. Über die Methoden zur Bestimmung der Zähigkeit hat K. Arndt eine erschöpfende Übersicht gegeben

(„Zeitschrift für Apparatenkunde“ III, S. 474 (1908)¹⁾. Für die Bestimmung der Zähigkeit von Glasflüssen empfiehlt sich die von Arndt selbst ausgearbeitete Methode, die im wesentlichen folgende ist: Ein in die Schmelze sinkender Platinkörper hängt mit einem entsprechenden Gegengewicht an einem Draht und überträgt seine Bewegung auf ein leichtes Rädchen; ein daran befestigter Zeiger bewegt sich vor einer Skala. Die Theorie wie der Versuch ergibt, daß die Fallzeit umgekehrt proportional dem Übergewicht ist und daß in zähen Flüssigkeiten das Produkt aus Fallzeit und Übergewicht ein Maß der Zähigkeit bildet.

Im Jenaer Glaswerk wird die Zähigkeit an dünnen Glasfäden durch Messung der Geschwindigkeit, mit der sie in erweichtem Zustand von einem Zuggewicht verlängert werden, festgestellt. Die Erhitzung wird in einem elektrischen Ofen vorgenommen; bei langsamer Anheizung wird jede Minute die Temperatur und mit einem Fernrohr die Verlängerung des Glasfadens beobachtet, bis der Faden sich um 1 mm in 1 m auszieht.

Über die Viskosität des Glases ist eine neuere Arbeit von Dr. Vesely im „Sprechsaal“ 1911, Nr. 30, erschienen. Fast in allen Arbeiten über diesen Gegenstand hat man sich mit der Bestimmung des Schmelzpunktes begnügt. Von O. Schott wurden die sogenannten Erweichungspunkte, d. h. die niedrigsten Temperaturen bestimmt, bei denen die Gläser ihre beim Erstarren entstandenen Spannungen allmählich verloren, indem er kurze Zylinder längere Zeit bestimmten Temperaturen aussetzte und dabei vorher und nachher in polarisiertem Lichte beobachtete. Andere Forscher bestimmen bei verschiedenen Gläsern den Erweichungspunkt, d. h. diejenige Temperatur, bei welcher die aus dem Glas hergestellten feinen Körner beginnen, sich zu einer zusammenhängenden Masse zu vereinigen. Diese Versuche werden in einem Apparate ausgeführt, der darauf beruht, daß die zusammenfließende Glasmasse den elektrischen Strom zu leiten beginnt. Vesely nun benutzt eine ganz andere Arbeitsweise, nämlich die Bewegung eines Metalldrahtes, der mit dem zu untersuchenden Glase umhüllt ist. Das Glas wird zwischen zwei hakenförmige Drähte eingeschmolzen, der untere Draht durch ein Gewicht beschwert und nun bei einer bestimmten Temperatur die Zeit gemessen, bis die Glasschicht durchschnitten wird. Eine genaue Beschreibung des Apparates, der Ausführung der Methode und der Versuchsergebnisse siehe in der genannten Veröffentlichung selbst.

1) Kurz dargestellt bei Dralle, I, S. 60.

Über die Härte des Glases und damit verwandte Eigenschaften haben Herz und Auerbach viele Untersuchungen durchgeführt; auf ihre Beschreibung kann hier nicht näher eingegangen werden, zumal sie mehr wissenschaftliches Interesse haben. Denn die von diesen Forschern ausgeführten Härtebestimmungen führten zu Ergebnissen, die mit der in der Praxis ermittelten Widerstandsfähigkeit gegen Abschleifen in keiner Weise übereinstimmen. Auch die Einreihung der Gläser in die Mohrsche Härteskala ist schwierig, da jedes Glas das andere ritzt, auch das weichere das härtere; immerhin konnte z. B. festgestellt werden, daß ein bestimmtes Borosilikatglas den Quarz an Härte übertrifft, während weiche Bleigläser dem Flußspat noch erheblich überlegen sind. Leerenier gelangt zu dem Schluß, daß als Maßstab für die Härte eines Glases ausschließlich der Widerstand gegen das Abschleifen in Betracht kommen kann.

Die Sprödigkeit des Glases und die damit zusammenhängende Bruchgefahr ist in vielen Fällen nicht bloß durch die Zusammensetzung des Glases bedingt, sondern vor allem auch durch die Abkühlung.

A. Föppl („Die Sprödigkeit von Glas“ im „Sprechsaal“ 1912, Nr. 20) bedient sich zur Messung dieser Eigenschaft eines Verfahrens, wie er es auch für Straßenbausteine angewendet hat. Die in Würfel form gehaltenen Steine und Gläser von 3,5 oder 2 cm Kantenlänge mit eben geschliffenen Druckflächen werden auf einem Amboss dem aus bestimmter Höhe herabfallenden Hammer eines Schlagwerkes ausgesetzt. Als Versuchsmaterial dienten sieben verschiedene Jenaer Glassorten. Es wird dann für jeden Würfel eine Tabelle gegeben, aus der genau die Zahl der Schläge zu erschen ist, welche nötig ist bis zum ersten Risse und bis zum vollständigen Bruche. Aus den sich ergebenden Werten für die Arbeitsleistung und die ebenfalls bestimmten Druckfestigkeiten lassen sich sogenannte Sprödigkeitsverhältniszahlen für die einzelnen Gläser aufstellen.

Sprödes Glas zeigt ferner eine abweichende Lichtbrechung, es wird doppelbrechend; deshalb gibt es Methoden und Apparate, um Glas im Polarisationsapparat auf seine Doppelbrechung oder seine Sprödigkeit und Bruchgefahr zu untersuchen. (Siehe optische Eigenschaften.)

2. Thermische Eigenschaften.

Die spezifische Wärme des Glases hängt eng zusammen mit seinen Bestandteilen und läßt sich auf 1 % genau aus den spezifischen Wärmen derselben berechnen. Die Zahlen schwanken zwischen 0,08

und 0,25. — Die erste systematische Untersuchung hat Winkelmann unter Anwendung der Regnaultschen Methode ausgeführt. Glasstücke von 100—250 g Gewicht werden in Körbchen aus Messingdraht auf eine bei etwa 100° liegende Temperatur erhitzt und dann aus dem Heizapparat in ein mit Thermometer und Rührer ausgestattetes Wasserkalorimeter gebracht, mit einer Anfangstemperatur von etwa 14°. Durch Ausgleich mit dem eingetauchten Körper steigt die Temperatur im Kalorimeter auf etwa 18°, wobei die Wärmeabgabe an die Umgebung während des Ausgleichs zu berücksichtigen ist. Aus diesen Temperaturen und den sonst bei kalorimetrischen Bestimmungen benutzten Zahlen läßt sich nach einer bestimmten Formel die spezifische Wärme berechnen.

Die Wärmeleitfähigkeit des Glases ist verhältnismäßig gering. Für ihre Berechnung hat zwar Winkelmann eine Formel gefunden, die aber ziemlich umständlich und doch nicht ganz befriedigend ist. Beobachtungen über die Wärmeleitung verschieden zusammengesetzter Gläser hat O. Paalhorn ausgeführt; hierzu dient der von C. Christiansen unter dem Namen der Leitungssäule eingeführte Apparat. Dagegen hat M. Focke die Isothermenmethode auf eine größere Anzahl von Jenaer Schmelzungen angewandt, um ihre relative und absolute Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen. Bezüglich aller Einzelheiten dieses Verfahrens muß auf Hovestadt verwiesen werden.

Der Ausdehnungskoeffizient des Glases spielt eine wichtige Rolle in der Praxis. Für eine große Zahl Jenaer Glasarten wurden die kubischen Ausdehnungskoeffizienten ermittelt, teils nach der von Dulong und Petit eingeführten Art, diese Zahl an Gefäßen durch Füllung mit Quecksilber zu bestimmen, teils nach der bekannten Abbé-Fizeauschen Methode. Eingehende Beobachtungen über den Gang der thermischen Ausdehnung von Thermometergläsern zwischen 0—100° haben Thiesen und Scheel ausgeführt nach einem besonderen Verfahren. Messungen bei höherer Temperatur von 40—220° hat Reimerdes angestellt mit drei Glassorten; er bediente sich auch der Abbé-Fizeauschen Methode, jedoch mit einer gewissen Abänderung; es hatte sich nämlich herausgestellt, daß die Schraubenfüße des Metalltisches keine geeigneten Vergleichskörper bilden, vielmehr ein Quarzring dienlicher sei.

Neuerdings hat J. Wolf, Znaim, unter dem Titel „Ein Beitrag zur Kenntnis der Ausdehnungskoeffizienten der Gläser“ im „Sprechsaal“ 1911, Nr. 43, eine ausführliche Arbeit über die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten von zahlreichen Gläsern veröffentlicht.

Er bediente sich des Apparates von Lavoisier-Laplace, welcher genau beschrieben und durch Abbildungen erläutert wird, ebenso ist die Durchführung der Messungen und die Berechnung im einzelnen dargestellt und zum Schluß eine übersichtliche Zusammenstellung der gefundenen Werte gegeben.

Schott und Winkelmann haben auch die Koeffizienten ermittelt, nach denen die Ausdehnung aus der Zusammensetzung des Glases berechnet werden kann (siehe des Verf. „Monographie“).

Der thermische Widerstandskoeffizient bezeichnet die Widerstandsfähigkeit eines Glases gegen plötzlichen und schroffen Temperaturwechsel, die vor allem für chemische Gerätegläser, Zylindergläser usw. wichtig ist; er ist in erster Linie eine Funktion des Ausdehnungskoeffizienten, aber auch anderer Eigenschaften des Glases.

Die experimentelle Prüfung des thermischen Widerstandskoeffizienten haben Winkelmann und Schott ausgeführt. Polierte Glaswürfel werden in Wasser oder Glycerin erwärmt und dann plötzlich in kaltes Wasser getaucht, um zu ermitteln, welchen Temperaturunterschied sie, ohne zu zerspringen, höchstens ertragen; die Zahl der auftretenden Sprünge ist um so größer, je mehr die zulässige Temperaturdifferenz überschritten wird. So ertrugen z. B. fünf Würfel von 2 cm Kantenlänge aus einer bestimmten Glassorte eine höchste Temperaturdifferenz von 110°.

In der Praxis kann die thermische Resistenz von Gläsern dadurch in einfacher Weise ermittelt und mit anderen Glassorten verglichen werden, daß Glasgefäße von gleicher Größe und Stärke auf gleich hohe Temperatur erhitzt und dann plötzlich, z. B. in kaltem Wasser, abgekühlt werden, wobei auf eintretende Sprünge geachtet wird.

Von dem bekannten Jenaer Geräteglas ertragen z. B. Kolben mittlerer Größe noch ein Eintauchen in kaltes Wasser, wenn sie siedendes Toluidin (von etwa 200°) enthalten. Ferner dürfen Bechergläser ohne Drahtnetz einem oder mehreren Bunsenbrennern ausgesetzt werden, um Wasser zu sieden; die Beseitigung des Drahtnetzes bringt aber eine Zeit- und Gasersparnis von etwa 60%. — Glühlichtzylinder können folgendermaßen auf thermische Widerstandsfähigkeit geprüft werden: Der heiße Zylinder soll, mit einem Eisenstab berührt, nicht zerspringen, ebenso soll er gegen Zugluft unempfindlich sein, wenn man z. B. kalte Luft gegen ihn bläst. Taucht man den Zylinder in kaltes Wasser, setzt ihn dann sofort auf einen Brenner und zündet an, so soll er nicht zerspringen;

ferner soll der heiße Zylinder ein Bespritzen mit kaltem Wasser (Regen und Schnee) aushalten. Auch ein Eintauchen der heißen Zylinder in kaltes Wasser muß ohne Zerspringen ertragen werden.

Über thermische Nachwirkungen, wie sie vor allem bei der Prüfung und Untersuchung von Thermometergläsern zur Geltung kommen, kann hier nicht näher eingegangen werden, da dieses Kapitel ein Sondergebiet für sich ist.

3. Optische Eigenschaften.

Die Wirkung des Lichtes auf Glas im allgemeinen zeigt sich darin, daß farbloses Glas, längere Zeit der Einwirkung des Lichtes, besonders der Sonnenstrahlen, ausgesetzt, allmählich Mißfärbungen annimmt, die jedenfalls von den Entfärbungsmitteln herühren. So bekommen z. B. mit Braunstein entfärbte Gläser einen gelblichen, rötlichen oder violetten, mit Nickeloxyl entfärbte Gläser einen schmutzig gelben, mit Selen entfärbte Gläser einen grauen Farbton. — Eine praktische Prüfung von Gläsern auf Lichtbeständigkeit läßt sich am einfachsten in der Weise ausführen, daß man von derselben Glassorte ein Stück im Dunkeln aufbewahrt, während man ein anderes Stück dem Licht oder den Sonnenstrahlen wochen- oder monatelang aussetzt; dann wird man leicht die „Lichtecktheit“ des Glases verfolgen können. Bei Glasplatten kann man auch so verfahren, daß man eine ganze Platte dem Lichte aussetzt, wobei man aber einen Teil, gegebenenfalls in bestimmter Form, z. B. Buchstaben, mit schwarzem Papier überklebt.

Ein besonderer Fall ist die Prüfung des Bierflaschenglases auf seine Schutzwirkung gegenüber dem Einfluß des Lichtes. Tages- und Sonnenlicht wirken ungünstig auf Geschmack und Geruch des Bieres, weshalb die Färbung der Glasflaschen und ihre Lichtwirkung bedeutungsvoll ist. Zur Prüfung füllt man die Flasche mit dunklem Bier, setzt sie 12 Stunden dem Sonnenlichte aus und versucht dann das Bier im Vergleich zu einer unbelichteten Probe. Dieses recht subjektive Verfahren kann durch eine objektive Analyse ersetzt werden: Man füllt die Flaschen mit einer Lösung von 1 g Ferrizyankalium, 1,2 g zitronensaurem Eisenoxylammoniak und 2 g Oxalsäure in 1 Liter Wasser und setzt sie 3 Stunden dem Sonnenlichte aus. Dann wird der Flascheninhalt in gleich große Bechergläser gegossen: je stärker blau die Flüssigkeit sich färbte, um so lichtdurchlässiger sind die Flaschen; in guten Flaschen bleibt die hellgelbe Flüssigkeit überhaupt unverändert.

Wiederholte Versuche haben gezeigt, daß diese optische Prüfung genau proportional der Geschmacks- und Geruchsprobe ist, zudem ist jede subjektive Beeinflussung ausgeschlossen, und sie ist in kürzerer Zeit ausführbar.

Brechung und Zerstreuung des Lichtes. Besonders für optische Gläser, vielleicht auch einmal für Bleikristallglas, ist es nötig, den Brechungsindex und die Dispersionszahl zu bestimmen. Um die Refraktionsverhältnisse einer Glasart zu kennzeichnen, benutzt Abbe fünf helle Linien des Spektrums, die sich durch künstliche Lichtquellen jederzeit leicht herstellen lassen, nämlich die rote Kaliumlinie, die gelbe Natriumlinie und dann die Linien H_{α} , H_{β} , H_{γ} des Wasserstoffspektrums; die drei mittleren Linien entsprechen den Fraunhoferschen Linien C, D, F des Sonnenspektrums, die erste liegt der Linie A, die letzte der Linie G sehr nahe, weshalb die ganze Reihe mit den Buchstaben A', C, D, F, G' bezeichnet wird. Durch spektrometrische Bestimmungen nach der Abbéschen Methode des in sich zurückkehrenden Strahles — eine kurze Beschreibung des Verfahrens und die Zusammenstellung der zugehörigen Literatur siehe in Winkelmanns „Handbuch der Physik“ II., 1., S. 307 — werden nun für die zu untersuchende Glasart folgende fünf Größen ermittelt: Der Brechungsindex n_D für die Linie D, die mittlere Dispersion Δ , dem Intervall CF entsprechend, endlich die drei partiellen Dispersionen δ_1 , δ_2 , δ_3 der Intervalle A'D, DF, F'G'. Zur Beurteilung des Glases hat man aus diesen Größen noch vier weitere Zahlen abzuleiten, vor allem das Verhältnis:

$$v = \frac{n - 1}{\Delta},$$

d. i. der reziproke Wert der relativen mittleren Dispersion; dazu kommen noch die entsprechenden relativen Partialdispersionen. Eine ausführliche Darstellung mit einem Verzeichnis dieser Werte für 76 Jenaer Gläser siehe bei Hovestadt.

Die Absorption des Glases im sichtbaren Spektrum kann mit dem von H. C. Vogel etwas abgeänderten Glauschen Spektralphotometer oder mit ähnlichen Apparaten ausgeführt werden. Auf einem anderen Wege hat Vogel versucht, die Absorption zu bestimmen: Chlorsilberpapier wird gleich lange unmittelbar vor und hinter der Glasplatte dem Sonnenlicht ausgesetzt, und dann wird mit Hilfe einer Skala, welche man durch stufenweise Belichtung herstellt, der Grad der Schwärzung bestimmt.

Die Lichtdurchlässigkeit des Glases ist im Grunde eine Haupteigenschaft, besonders auch bei technischen Glassorten, die in

Gebäuden angewendet werden, von großer Bedeutung. Wie solche Prüfungen gemacht werden können, zeigt eine Untersuchung der schwedischen Ingenieure Vidström und Blanquist. (Siehe „Sprechsaal“ 1908, Nr. 19.) Zu den Untersuchungen diente ein Photometer, vor dessen eine Lichtquelle ein schwarzer Schirm gestellt wird mit einem 15 qcm großen Loch, das von der betreffenden Glasscheibe verdeckt wird; einige Ergebnisse sind (die Lichtdurchlässigkeit in Prozent angegeben):

Drahtrohglas mit 6 mm großen Maschen, 8 mm dick	56 $\frac{0}{100}$
„ „ 17—20 Maschen, 11 mm dick . .	66 $\frac{0}{100}$
Gewöhnliches Rohglas, 5,2 mm dick	87 $\frac{0}{100}$
Sandiges Rohglas, 13,5 mm dick	75 $\frac{0}{100}$
Geriffeltes Rohglas, 5—6 mm dick	63—76 $\frac{0}{100}$
Ornamentglas, gemustert, 3—6 mm dick	56—75 $\frac{0}{100}$
Weißes Kathedralglas, 3 mm dick	90 $\frac{0}{100}$
A-, B- und C-Glas, 1,6—4 mm dick	90—87 $\frac{0}{100}$
Unbelegtes Spiegelglas, 8 mm dick	87 $\frac{0}{100}$

Spannung und Doppelbrechung der Gläser. Wird ein Glaskörper verhältnismäßig schnell abgekühlt, so ist er optisch weder homogen, noch isotrop, bewirkt also zugleich Doppelbrechung und Krümmung des Lichtes. Diese dioptrische Wirkung kann an Glaszylindern mit starker Spannung studiert werden, wie man sie erhält, wenn man den Glasfluß unmittelbar in eiserne Röhren gießt, oder an Glasplatten, die dadurch hergestellt werden, daß man ein rohes Glasstück allmählich erweicht, in eine Form fließen und rasch erkalten läßt. An solchen Glasplatten hat z. B. Csapski die Doppelbrechung untersucht, und zwar mit sehr einfachen Hilfsmitteln, nämlich Kollimator und Fernrohr, sowie zwei Nikols, die als Polarisator und Analysator dienten. Kollimator und Fernrohr wurden einander horizontal gegenübergestellt, dazwischen liegt horizontal die zu untersuchende Glasplatte. In der Brennebene des Kollimators befindet sich ein horizontaler Spalt, vor den der Polarisator gebracht wird. Man beleuchtet nun durch eine Lampe und richtet das Fernrohr, bis das Spaltbild im Sehfeld erscheint. Wird dann das Okular durch den zum Polarisator gekreuzten Analysator ersetzt und das Auge entsprechend eingestellt, so erblickt man eine Reihe von ziemlich geraden, fast horizontalen Interferenzstreifen. Bei Anwendung von weißem Licht sind die Streifen stark gefärbt; in der oberen und unteren Hälfte der Reihe tritt je ein dunkler Streifen auf. Wendet man einfarbiges (Natrium-) Licht an, so erscheint nur eine

Reihe von abwechselnd hellen und dunklen Streifen; in jedem Falle nehmen die Streifen nach der Mitte an Breite zu.

Wenn gespanntes und doppelbrechendes Glas andauernd auf hohen Temperaturen gehalten wird, so findet ein allmählicher Ausgleich der Spannung und Rückgang der Doppelbrechung beim Erhitzen statt. Diese Erscheinung wird zur Prüfung besonders an optischen Gläsern auf Spannungsfreiheit benutzt, wie es z. B. Schott beim Studium der Kühlbedingungen ausgeführt hat. Man bedient sich dabei stark gespannter Glaszylinder von 1—1,5 cm Durchmesser und 2—4 cm Länge, die an den Enden eben geschliffen sind. Die Zahl der farbigen Ringe, die ein solcher Zylinder zwischen zwei Nikols zeigt, ist von dem Grade der im Glase herrschenden Spannung abhängig. Setzt man also den Glaszylinder höheren Temperaturen aus und beobachtet vorher und nachher die Ringe, so kann man aus einer Verminderung der Zahl auf eine Abnahme der Spannung schließen. Die etwa 20 bis 24 Stunden dauernde Erhitzung wird in einem Thermoregulator vorgenommen.

Es sei noch auf zwei neuere Untersuchungen auf diesem Gebiet hingewiesen, nämlich eine Abhandlung „Einfluß der Temperatur und Zeit auf die Doppelbrechung ungleichförmig gespannter Gläser“ von Dr. E. Zschimmer, Jena, im „Sprechsaal“ 1912, „Archiv“, Nr. 2, ferner eine Abhandlung „Beiträge zum Problem der Spannung im Glas“ von Dr. H. Schulz im „Sprechsaal“ 1914, Nr. 28 u. 29.

Ein Apparat zur Prüfung von Glaswaren auf Bruchgefahr soll ganz allgemein in der Glasindustrie zur Prüfung von technischen Gläsern auf Bruchgefahr dienen. Der Apparat beruht auf der eben erwähnten Tatsache, daß schlecht gekühltes und daher zu Bruch neigendes Glas infolge der vorhandenen Spannungen die Doppelbrechung des Lichtes zeigt. Das Instrument besteht aus einem innen geschwärzten Holzkasten, der auf der einen Seite eine Einblicköffnung, auf der anderen Seite eine matte Scheibe für das Untersuchungslicht hat, wozu Tageslicht oder künstliches Licht dienen kann. Das Licht fällt zunächst auf einen Polarisator, von hier aus geht es durch den Kasten zum Okular mit dem Analysator, der gegenüber ersterem gekreuzt ist. Durch eine Öffnung im Kasten werden die zu untersuchenden Glaskörper in den Strahlengang gebracht und dann im Okular die Farbenerscheinungen zur Beurteilung der Bruchgefahr beobachtet. So können Hättenartikel und Lampenarbeiten in halb oder ganz fertigem Zustande hinsichtlich des voraussichtlichen Bruchausfalles vom Fabrikanten oder Händler beurteilt

werden. Der Apparat wird hergestellt von der Fabrik für Präzisionsinstrumente A. Pfeiffer in Wetzlar. Eine ausführliche Beschreibung siehe im „Sprechsaal“ 1912, Nr. 47; vgl. dazu auch die Abhandlung im „Sprechsaal“ 1913, Nr. 3, von L. Frink, wo ein ähnlicher, noch einfacherer Apparat empfohlen wird.

4. Magneto-elektrische Eigenschaften.

Das Isolationsvermögen verschiedener Glasarten bedingt deren Brauchbarkeit für elektrische Zwecke; als Maß ihrer Isolationsfähigkeit kann unmittelbar ihre chemische Widerstandsfähigkeit, besonders das Verhalten gegen Wasser dienen; zur Untersuchung können die betreffenden Verfahren benutzt werden. Ganz schlechte Gläser sind auch daran zu erkennen, daß sie ein Goldblattelektroskop bei einer Luftfeuchtigkeit von 50—60 % fast augenblicklich, bei 40—50 % in 1—2 Sekunden entladen; bei mittleren Gläsern verschieben sich diese Zustände auf 70—80 %.

Die Durchlässigkeit verschiedener Gläser für Röntgenstrahlen haben Winkelmann und Straubel untersucht. Man läßt die Strahlen, bevor sie die empfindliche Schicht einer photographischen Platte treffen, durch Glasplättchen, z. B. von etwa 3 mm Dicke und 29 cm Fläche, gehen.

Die Dielektrizitätskonstante verschiedener Glasarten ist häufig untersucht worden; Näheres hierüber siehe bei Hovestadt.

Über „die Elektrolyse des Glases“ sei erwähnt eine ausführliche Abhandlung mit Beschreibungen und Abbildungen der einschlägigen Apparate im „Sprechsaal“ 1912, „Archiv“ Nr. 6.

D) Untersuchung und Beseitigung von Glasfehlern.

An dieser Stelle kann natürlich nicht auf das Wesen und die Ursache der verschiedenen Glasfehler eingegangen werden — wofür auf des Verf. „Monographie über Glas“ verwiesen sei —, es soll vielmehr nur die chemische Untersuchung und Beseitigung von Fabrikationsfehlern besprochen werden, soweit Untersuchungen im Laboratorium hierbei dienlich sein können.

1. Steiniges, sandiges, knotiges Glas.

Diese Verunreinigungen des Glases sind entweder nicht oder nur teilweise verschmolzene Bestandteile des Gemenges oder Teilchen von Ofenmaterialien und sonstigen feuerfesten Stoffen; es handelt sich also meistens entweder um sogenannte Gemenge-

steine oder Tonsteine, dazu können noch von der Dinaskappe herrührende Verunreinigungen kommen.

Manchmal lehrt schon die makroskopische, noch besser die mikroskopische Untersuchung, um welche Arten von Steinen es sich handelt. Die beiden ersten Arten von Steinen sind meist infolge ungleichmäßiger Auflösung in der Schmelze stark zerklüftet. Die Gesteine zeigen stets mehr oder weniger ausgeprägte glasige Höfe, welche sich von der Grundmasse durch verschiedene Lichtbrechung abheben, sie sind meist abgerundet und veranlassen keine Risse. Die Tonsteine zeigen einen sehr ähnlichen Hof, wenn die Schamotteteilchen frühzeitig in die Glasschmelze gelangt sind; sind sie aber erst kurze Zeit vor der Verarbeitung hineingekommen, so finden sich nach der Abkühlung des Glases um die Steine herum häufig strahlenförmig angeordnete kleine Sprünge, zudem sind sie meist noch scharfkantig. Die vom Dinasmaterial herrührenden Steine haben keine scharfe Begrenzung, sie bilden Nester oder breiartig ausgebreitete (besonders kennzeichnend) weiße, unregelmäßige, mit reinem Glas durchsetzte Stellen. Oft kann die Frage, ob besonders ein quarziger Stein beim Wannenbetrieb vom Dinagewölbe oder vom Gemenge herrührt, dadurch entschieden werden, daß im letzteren Falle der Stein abgerundet ist, während er im ersteren Falle Sprünge verursacht, es sei denn, daß er schon über den Einlegstellen der Wanne hineingekommen wäre.

Eine sichere Aufklärung über die Art der Steine gibt oft erst die chemische Analyse des aus dem Glas sorgfältig herausgeklopften Steines. Enthält dieser mehr als üblich Tonerde, so ist bewiesen, daß man es mit einem Tonstein zu tun hat, vorausgesetzt, daß nicht im Gemengesatz selbst grobkörnige tonerdehaltige Materialien verwendet werden. Enthält aber der Stein eine über große Menge eines Gemengebestandteiles, so ist der Fehler hier zu suchen (meist ungenügende Mahlung).

Ist der Stein sehr quarzreich, so kann die Ursache entweder im Sande des Gemenges oder im Dinasmaterial liegen (siehe vorher). — Wie verschiedenartig die Zusammensetzung der Gesteine sein kann, zeigen die folgenden Analysen:

Bestandteile	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Si O ₂	82,12	57,19	2,78
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	2,03	9,01	1,26
Ca O	12,45	20,88	91,08
Mg O	0,10	0,12	0,23
K ₂ O + Na ₂ O	4,04	0,63	4,77

Bei Stein Nr. 1 handelt es sich jedenfalls um einen Quarzstein, bei Stein Nr. 3 um einen Kalkstein (herrührend von ungenügend zerkleinertem Kalk).

Bei einer dem Verf. eingesandten Glasprobe mit sehr großen, bis zu etwa 1 cm umfassenden Steinen wurden vom Fabrikanten Tonsteine aus den Häfen vermutet. Eine Probe hinterließ beim Abdampfen mit Flußsäure nur einen Rückstand von etwa 2 %. Die Steine bestanden also hauptsächlich aus Kieselerde und konnten nur von der Dinaskappe oder vom Sand herrühren; ein Absieben des letzteren ergab, daß er große Quarzsteine enthielt.

In einem anderen Falle behauptete ein Fabrikant, daß die Steine vom Baryt des Gemenges herrühren müßten; eine Analyse ergab in dem Stein 3,65 % Bariumoxyd, was dem gewöhnlichen Barytgehalt des Glases entsprach, der in diesem Falle nicht erst durch eine Analyse festgestellt, sondern aus dem angegebenen Gemenge berechnet wurde.

In vielen vom Verf. geprüften Fällen hatte steiniges Glas seine Ursache entweder in grobkörnigen Rückständen der alkalischen Flußmittel oder in schlechtem Hafenmaterial.

„Sandiges“, d. h. mit vielen kleinen unverschmolzenen Teilchen durchsetztes Glas wird verursacht oft durch zu grobes Korn des Sandes oder auch anderer Gemengebestandteile.

2. Mißfärbungen.

Bei den Untersuchungen von mißfarbigem Glas hat der Glashüttenchemiker auf folgendes zu achten:

Dunkle Punkte sind eine den Steinen ähnliche Erscheinung im farbigen Glas und in den meisten Fällen auf eine unvollkommene Auflösung der Färbemittel zurückzuführen, wenn diese entweder zu grob gemahlen, im Gemenge schlecht verteilt oder in zu großem Anteil verwendet oder an sich schwer löslich sind. (Hier kommen vor allem Kupfer-, Nickel- und Chromoxyd oder auch chromsaures Kalium in Betracht.)

Farbige Streifen haben oft ähnliche Ursachen wie vorher; ferner kann der Fehler durch zufällig ins Gemenge gekommene, vor allem eisenhaltige Verunreinigungen hervorgerufen werden, wie Rostschichten der Mengengewagen, Nieten der Einlegkellen, Eisenteile in den Scherben u. dgl. — Verf. erhielt einmal gelbgrünliches Konservenglas, das fast nur mit Scherben verschmolzen wurde, zur Begutachtung wegen der Mißfärbung; da diese auf Verunreinigung

durch Eisen schließen ließ, wurden die Scherben untersucht, und tatsächlich waren sie vielfach mit Eisendraht verunreinigt.

Mißfärbungen durch eisen-, kohle- und schwefelhaltige Stoffe. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß viele gelbliche bis grünliche Mißfärbungen im Glase ihre Ursache in zu hohem Eisengehalt der Rohstoffe haben, in welchem Falle also der Chemiker hier seine Untersuchung anzusetzen hat. Andererseits kann auch eine gelbliche, graue oder rötliche Überfärbung durch eine zu große Menge von Entfärbungsmitteln eingetreten sein. Besonders bei der Glaubersalzschnmelze tritt bei einem Überschuß an Reduktionskohle eine gelbliche Mißfärbung auf. Auch durch Flugasche kann dieser Fehler entstehen, wenn die Generatoren zu nahe am Ofen liegen, oder durch Gebläseluft Flugasche, Kohlenstaub usw. sich auf das Glas legt, worauf also zu prüfen wäre.

Endlich können die fertigen Gläser am Tageslicht, besonders aber bei der Einwirkung der Sonnenstrahlen, wenn sie auch anfänglich vollständig farblos erscheinen, allmählich eine verschiedenartige Mißfärbung annehmen, die hauptsächlich von der Zusammensetzung und besonders den angewandten Entfärbungsmitteln abhängig ist. (Näheres hierüber siehe des Verf. „Monographie“, über die einschlägigen Untersuchungsmethoden unter „Optische Eigenschaften“ des Glases.)

3. Entglasungserscheinungen.

(Rauhes, krätziges Glas.)

Die Entglasung tritt in der Praxis meist so auf, daß das Glas an einzelnen Stellen — manchmal auch in seiner ganzen Masse —, vor allem am Boden, an den Wandungen und an der Oberfläche der Häfen sich milchig trübt oder rauh (krätzig) wird; manchmal können sogar steinchenähnliche Bildungen auftreten. Der Chemiker hat auf diese Erscheinungen, falls sie ihm als Glasfehler zur Untersuchung vorliegen, wohl zu achten, damit er nicht falsche Wege bei der Begutachtung einschlägt. Freilich ist mit einer chemischen Untersuchung der Entglasungsprodukte selbst nicht viel geholfen, weil diese nach mehrfachen Analysen (siehe z. B. Dralle, Glasfabrikation I, S. 48, und „Sprechsaal“ 1911, Nr. 11) von dem reinen Glas selbst sich nicht wesentlich unterscheiden, also die Entglasung hauptsächlich physikalische Ursachen hat, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll. Jedoch kann auch die chemische Zusammensetzung des Glases schuld sein, indem bekanntlich kalkreiche Gläser eher hierzu neigen. Oft beobachtet man auch bei bleireichen

Gläsern auf der Oberfläche des Haisens milchige Trübung, d. i. Entglasung; hier wäre zu untersuchen, ob nicht eine Entmischung mitspielt, indem bleireiche Schichten nach unten sinken. (Analyse einer oberen und unteren Probe auf Bleigehalt.)

4. Beschläge auf Glas.

„Glasheschläge sind feine, dünne, am Glase ziemlich festhaftende Häutchen, die durch den Niederschlag fester Stoffe oder durch den chemischen Einfluß gasförmiger oder flüssiger Agenzien auf dem Glase entstehen.“ Solche Beschläge können schon bei der Herstellung und Verarbeitung des Glases infolge falscher Zusammensetzung, z. B. zu großen Alkalireichtums, oder infolge Einwirkung von schwefelhaltigen oder teerigen Gasen (Sulfatbeschläge, Verräucherung) auftreten. Andererseits kann auf dem Glase nachträgliche Oberflächenverwitterung an der Luft eintreten. Die Aufgabe des Chemikers besteht darin, durch Untersuchung des Glases und der Beschläge selbst, gegebenenfalls Prüfung der Kohlen oder Verbrennungsgase auf schweflige und teerige Bestandteile die im einzelnen Fall in Betracht kommende Ursache zu ergründen und danach entsprechende Abhilfsmaßregeln vorzuschlagen.

Weißliche Sulfatbeschläge lassen sich manchmal sofort dadurch nachweisen, daß man den Beschlag mit verdünnter Salzsäure abspült und dann in der Lösung mit Bariumlösung prüft. Zwecks Verhütung ist das Glas möglichst hart einzustellen, die Kohle oder die Verbrennungsgase beim Schmelzen, Auftreiben, Kühlen, Absprengen usw. auf Schwefelgehalt zu untersuchen. Die Beschläge selbst lassen sich meist mit verdünnter (5 %) Salzsäure, besser noch Flußsäure, beseitigen. So konnte Verf. für ein blaues mit Kupfervitriol gefärbtes Tafelglas, das einen starken Beschlag zeigte — wahrscheinlich von einer „Auswitterung“ des nicht genügend zersetzten Kupfersulfats herrührend —, der sich auch mit Salzsäure nicht mehr abwaschen ließ, eine geeignete Beize mit verdünnter Flußsäure zur dauernden Beseitigung des matten Überzuges angeben. In einem anderen Falle wurde für erblindetes Preßglas ein Verfahren zum Wiederbrauchbarmachen ausgearbeitet, bestehend in mehrmaligem Eintauchen in eine Art von Poliersäurebad.

Fettige Beschläge, wie sie z. B. durch teerige Bestandteile in den Verbrennungsgasen entstehen, können durch Behandlung mit einer Lösung von 100 g Schwefelsäure und 50 g chromsaurem Kali in 1 Liter Wasser wieder beseitigt werden.

Verwitterungsprodukte auf fertigem Glas, verursacht durch den Einfluß der Atmosphärrilien, hauptsächlich Wasserdampf und Kohlensäure auf schlechte Glassorten, können in mannigfacher Weise erkannt werden. Zunächst verdichtet sich Wasserdampf auf der Glasoberfläche, so daß sich bei genauer Beobachtung schon mit dem unbewaffneten Auge Wassertröpfchen erschein lassen. Ferner entsteht ein äußerst dünnes wässriges Häutchen, das mit Lackmuspapier alkalisch reagiert. Schließlich bilden sich kohlen-saure Salze unter Mithilfe der Kohlensäure, wobei Kaligläser Tropfenbildung zeigen, während Natrongläser sich mit einer eis-blumen- oder spinnwebenartigen Kristallschicht überziehen. — Solche Beschläge lassen sich zwar leicht abwaschen, treten aber an der gewöhnlichen, besonders feuchten Luft immer wieder auf; dauernde Abhilfe bringt nur Aufbewahrung unter Glasverschluß in völlig trockener Luft.

5. Blasiges und gispiges Glas.

Je nach der Beschaffenheit kann man Gispfen, Gallblasen, eigentliche Gasblasen und Luftblasen unterscheiden.

Die Gispfen sind kleine Bläschen, mit Luft oder anderen Gemengegasen angefüllt, die an ihren Wandungen häufig einen opalisierenden Anflug von Alkalisalzen besitzen; ihre Ursache ist unvollkommene Läuterung der Glasmasse, aber auch zu großer Alkalireichtum des Gemenges, besonders bei sogenanntem Kohle-gelbglass.

Die Gallblasen sind den Gispfen verwandt, jedoch größer, linsenförmig, zeigen einen ausgesprochen opalisierenden Beschlag von Sulfaten, deren auffällig bitterer Geschmack sich nach dem Zertrümmern der Blase mit der Zunge bemerkbar macht; ihre Ursache sind die bei der Schmelze nicht vollständig beseitigte Glas-galle. E. Benrath erhielt bei Schmelzversuchen mit Glaubersalz ein Glas von ausgesprochen bläulichem (blaugrünem) Stich, und zwar sowohl im auffallenden wie im durchfallenden Licht; ferner war es nicht ganz lauter, zwei Erscheinungen, von denen, wenn die erste sich bemerkbar macht, die zweite nie fehlt; die Ursache war im Glase noch vorhandenes, fein verteiltes Sulfat. In ähnlicher Weise war ein Spiegelglas blau geworden und enthielt etwa stecknadelkopfgroße Bläschen; diese waren nicht wie bei gutem Glas blank und durchsichtig, sondern auf der Innenfläche beschlagen und ließen bereits bei schwacher Vergrößerung erkennen, daß an der Blasenwand erstarrte Tröpfchen einer gelblichen, undurch-sichtigen Substanz hafteten; bei einer großen Blase wurden diese:

Tropfen durch Säure gelöst. Die Lösung ergab mit Bariumchlorid einen weißen Niederschlag, also von Glaubersalz herrührend. Die Analyse von einem bläschenfreien Stück dieses Glases ergab $0,26\% \text{ SO}_3 = 0,46\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$. — Aus diesen Beispielen ist leicht ersichtlich, wie ein solcher Glasfehler zu beurteilen und zu untersuchen ist.

Eigentliche, größere Gasblasen entstehen im Glas durch Zersetzung, sowie den chemischen Einfluß metallischen Eisens, das auf verschiedene Weise in die Schmelzgefäße gelangen kann; auch die Wandungen dieser Blasen zeigen meistens einen mehr oder weniger opalisierenden Hauch, der sich jedoch von dem der Gallblasen dadurch unterscheidet, daß er keinen Glaubersalzgeschmack besitzt; außerdem sind diese Blasen meist größer als die Gallblasen.

Luftblasen entstehen beim Verarbeiten des Glases mit der Pfeife oder beim Gießen, sie sind nur durch geeignete Arbeitsweisen zu vermeiden.

Bemerkung. Eine ausführliche Darstellung über „das Wesen, die Ursache und die Verhütung der Glasfehler“ von Dr.-Ing. E. Plenske siehe im „Sprechsaal“ 1911, Nr. 1—6.

IV. Abschnitt.

Chemische Laboratoriumsarbeiten für die Nebenbetriebe und Raffinerien.

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie dem Glashüttenchemiker auch in den mit einer Glasfabrik verbundenen Nebenbetrieben und Raffinerien chemisch-technische Untersuchungen und Versuche in großer Menge zufallen. Freilich ist es unmöglich, auf die Einzelheiten der einschlägigen Laboratoriumstätigkeit, der präparativen Arbeiten und der Versuche näher einzugehen; wer für diese Gebiete Interesse hat, der findet bald, daß er sich mannigfach nützlich machen kann.

A) Bei der Herstellung feuerfester Fabrikate, besonders in der Hafenstube.

Bei der Herstellung der feuerfesten Materialien, wie Ofen- und Wannensteine, Streckplatten, besonders der Glashäfen, die vielfach noch von den Glasfabriken selbst gefertigt werden, vermag der Chemiker eine nicht zu unterschätzende Tätigkeit auszuüben. „Die Hafenstube ist die Seele der Glashütte.“ Nichts kann den Betriebsleiter mehr zur Verzweiflung bringen, als schlechte Häfen- und Ofenbaumaterialien. Vielfach können zwar andere Ursachen daran schuld sein, wie unrichtige Behandlung und ungenügende Bearbeitung der Tone, so daß das beste Material ein unbrauchbares Fabrikat liefert; oft aber fehlt es an der richtigen Zusammensetzung des Tones. Die chemische Prüfung erstreckt sich auf alle feuerfesten Materialien, also neben Ton auch auf Quarz, Sandsteine, Graphit usw. Am wichtigsten ist aber die Überwachung des Tones, sowohl nach seiner chemischen Zusammensetzung, als auch nach seinen physikalischen Eigenschaften.

Bei der Bewertung eines Tones für feuerfeste Fabrikate nach seiner Zusammensetzung und seinen Nebenbestandteilen ist — kurz gesagt — vor allem auf folgende Punkte Rücksicht zu nehmen: Am besten eignen sich Tone von-möglichst hohem Gehalt an Ton-

erde, während die Kieselerde sowie Eisenoxyd, Kalk usw. die Feuerfestigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit herabsetzen; auch Schwefelkies ist schädlich, weil er „ausbrennt“ und somit in den Materialien Risse und Löcher verursacht.

Die chemische Zusammensetzung eines Tones wird nach drei Verfahren untersucht:

1. Schlämmanalyse,
2. rationelle Analyse,
3. Elementaranalyse.

Kurze Beschreibungen dieser Methode siehe I. Abschnitt, Untersuchungen und Bewertung der Rohstoffe.*

Die Prüfung eines Tones hinsichtlich seiner physikalischen Eigenschaften für feuerfeste Zwecke hat sich vor allem auf folgende Punkte zu erstrecken:

1. Prüfung auf Verhalten beim Verarbeiten, Trocknen und Brennen.
2. Feuerfestigkeitsproben.

Bei der Herstellung der Massen selbst erfolgt die Überwachung hauptsächlich nur nach dem Augenschein; die chemisch-physikalischen Prüfungen sind wenige, wie etwa über die Einhaltung des richtigen Wassergehaltes und des passenden Magerungsgrades. Ferner käme die Feststellung der richtigen Brenntemperatur in Betracht.

Die Prüfung der fertigen feuerfesten Stoffe wird auch meist nach dem Augenschein und einfachen Proben ausgeführt, obwohl auch hier besondere Untersuchungsmethoden anwendbar sind.

Von einer ausführlichen Beschreibung der erwähnten Punkte muß hier abgesehen werden, zumal das in der gleichen Sammlung erschienene „Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie“ von Dr. H. Bollenbach über alle einzelnen Aufschlüsse erteilt; auch die Abhandlung über „Tonwaren“ vom Chem. Laboratorium für Tonindustrie (Berlin) in Post's „Chem.-techn. Analyse“ II, 1, sei empfohlen.

B) In der Glasmalerei und Spiegelbelegerei.

Ist mit einer Glasfabrik eine Malerei oder auch Spiegelbelegerei verbunden, so kann sich der Chemiker ebenfalls durch Untersuchungen und Versuche sehr nützlich machen. Es ist hier nicht der Platz, auf das umfangreiche chemische Sondergebiet der Herstellung von Glasmalereipräparaten, wie Glasmalerfarben, Polier- und Glanzmetalle,

Ätz-, Lüster- und Irisiermischungen, näher einzugehen; zudem werden diese Präparate heutzutage im allgemeinen vorteilhafter von chemischen Spezialfabriken bezogen. Trotzdem bleibt für den Chemiker noch genügend Arbeit.

Glasmalerfarben. Es kann vorkommen, daß einmal eine Glasmalerfarbe infolge außergewöhnlicher Eigenschaften, die sie beim Auftragen oder Einbrennen zeigt, auf ihre chemische Zusammensetzung zu untersuchen ist; die Ausführung der Analyse von Glasmalerfarben siehe im III. Abschnitt. Ferner kann die Herstellung eines besonderen Farbtones verlangt werden; sie wird durch Schmelzen einer Probe in einem Versuchsofen ausgeführt, wobei je nach Art der Farbe darauf zu sehen ist, ob der Fluß zuerst allein geschmolzen und dann der Farbkörper nur beigemischt wird, oder ob die Farbstoffe mit dem Flußgemenge mitverschmolzen werden. (Über die Ausführung von Probe- und Versuchsschmelzen siehe II. Abschnitt, Anhang.)

Auch über Wesen, Ursache und Beseitigung von Brennfehlern kann eine chemische Untersuchung oder Begutachtung manche wertvolle Aufklärung bringen. Brennfehler, wie Niebhaften der Farben oder matter Glanz usw., werden verursacht durch falsche Zusammensetzung der Farbflüsse, indem diese zu hart oder zu weich sind, oder durch eine unrichtige Feuerung, indem z. B. bei Kohlenfeuerung reduzierende oder schwefelige Gase in die Muffel gelangen.

Eine ausführliche Abhandlung über Brennfehler in Glasmalereien ist im „Sprechsaal“ 1903 erschienen, die auch heute noch sehr lesenswert ist.

Polier- und Glanzmetalle. Eine größere Glasmalerei, der ein Chemiker zur Verfügung steht, kann im besonderen die Herstellung von Poliergold und Poliersilber selbst in die Hand nehmen und vor allem, auch die hierzu nötigen Gold- und Silberpräparate selbst gewinnen, weil dann die Gewähr für ein immer gleichmäßiges, in seiner Zusammensetzung nicht schwankendes Fabrikat besteht. Ferner kann der Chemiker auch hier durch Untersuchungen und Versuche aufklärend wirken. So kam dem Verf. der Fall vor, daß ein Poliersilber nach dem Einbrennen trotz höchster Temperatur nicht haften wollte. Die chemische Untersuchung zeigte, daß es überhaupt kein Flußmittel enthielt, nach dem Zusatz eines solchen war es gut brauchbar. Ebenso konnte der Verf. durch eine größere Untersuchung über die Gelbfärbung des Poliersilbers auf der Rückseite (siehe „Keramische Rundschau“ 1915 und 1916) diesen häufig auftretenden Fehler durch viele Versuchsbrände dahin aufklären, daß er verursacht wird durch zu hohe Einbrenntemperatur und

durch die physikalische Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung, vor allem einen Kupfergehalt, des Silbers.

Lasuren und Reduktionen. Ein anderes dankbares Gebiet, das noch vielfach der chemischen Bearbeitung bedarf, sind die Gelb- und Rotlasur, andere Farbätzungen, Reduktionsfarben, Luster-, Irisiermischungen. Einzelne dieser Präparate, wie Gelb- und Rotätze, kann man vorteilhaft selbst herstellen. Dann gibt es auch hier noch manche unerklärte Dinge zu erforschen und in verschiedene, bisher nur rein erfahrungsgemäß betriebene Verfahren mehr Denken und Methode hineinzubringen. So hat Verf. viele Probebrände über die Aufnahmefähigkeit von Silber bei der Gelbätze durch verschieden zusammengesetzte Glassorten angestellt. Ferner konnte er in seinen umfangreichen „Studien und Versuche über die Rotätze“ (siehe „Sprechsaal“ 1916 und 1917) über das Verhalten verschieden zusammengesetzter Ätzmassen, über die Wirkung wechselnder Einbrenntemperaturen, sowie über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Glases wertvolle praktische Erfahrungen bekannt geben. Über Reduktions- und Metallreflexfarben ist ein ausführlicher Bericht „Metallische Reflexe auf Glas“ von Dr. B. Müller im „Sprechsaal“ 1911 und 1912 erschienen, vor allem auch vom Standpunkt des Glashüttenchemikers wichtig.

Spiegelbelegerei. Daß auf diesem Gebiete die Tätigkeit eines Chemikers sehr wertvoll ist, beweist der Umstand, daß große Werke ihren eigenen Betriebschemiker haben; bekannt ist auch die erfolgreiche Tätigkeit des Altmeisters Liebig. Hier handelt es sich zunächst um die Prüfung der Belegmaterialien, wie des Silbers, der Reduktionsmittel, des Wassers auf Reinheit, weil hiervon wesentlich der Erfolg abhängt. Dann obliegt dem Chemiker die Ausarbeitung von Versilberungsvorschriften, die am zweckmäßigsten, d. h. am schönsten, raschesten und billigsten arbeiten. Endlich kann er sich nützlich erweisen durch Aufarbeitung der Versilberungsrückstände zu reinen, wieder verwendbaren Präparaten (siehe unten).

Photokeramik. Die Anwendung der photochemischen Reproduktionsverfahren in der modernen Glasdekoration erfolgt noch nicht in dem Maße, wie es sein könnte, weil zur Ausführung dieser Verfahren gewisse chemische Kenntnisse Vorbedingung sind, die der Glasmaler nicht immer besitzt. Daher haben sich schon namhafte Glaschemiker, wie R. Hohlbaum, mit der Photokeramik beschäftigt, und wo diese Spezialdekoration auf einer Glasfabrik eingeführt ist, stellt sie jedem Glashüttenchemiker eine schwierige, aber interessante und lohnende Aufgabe.

Näheres über die einschlägigen Einzelheiten der Glasmalerei, Spiegelbelegerei, Photokeramik usw. siehe in der „Monographie über Glas“ und der dortselbst angegebenen Sonderliteratur.

Die Aufarbeitung von Gold und Silber enthaltenden Rückständen, Abfällen u. dgl. zu reinen Präparaten.

Die hier in Betracht kommenden Verfahren seien nach einer Abhandlung des Verf. („Die Glashütte“) 1918 ausführlich¹ beschrieben. Bei dem hohen Werte der Edelmetalle sollen auch die kleinsten Mengen nicht verloren gehen. Gold und Silber enthaltende Abfälle — bisweilen kommen auch noch Platinrückstände in Betracht, von denen aber hier abgesehen sei — gibt es vor allem in den Glasmalereien und Spiegelbelegereien, wie Polier- und Glanzmetalle, Gelbfärbungen und Reduktionsfarben, bei der Herstellung von Silber spiegeln und bei der Versilberung anderer Gläser (Perlen, Christbaumschmuck). Es kann aber auch verlangt werden, aus minderwertigen goldenen und silbernen Gegenständen die Edelmetalle in reinem Zustande, vor allem als feine Pulver für Glasmalerei, herzustellen. Freilich werden solche Edelmetallrückstände vielfach an Spezialfirmen (Gold- und Silber-Scheideanstalten) verkauft, was allerdings am einfachsten ist, aber nicht immer am zweckmäßigsten. In vielen Betrieben lassen sich solche Edelmetallabfälle mit einfachen Mitteln und ohne große Kosten selbst auf wieder gebrauchsfähige Gold- und Silberpräparate aufarbeiten.

1. Gold.

Die Aufarbeitung von goldhaltigen Rückständen richtet sich zunächst nach ihrer Art. Ist das Gold mit einem verhältnismäßig schwer zersetzbaren Glasfluß vermischt und bereits eingebrannt, so müßte man zuerst eine Zersetzung mit Flußsäure vornehmen, dann erst mit Königswasser abrauchen; vielfach aber lohnt sich solche Aufarbeitung gar nicht. Hat man es aber mit Goldschmiere, flüssigem Poliergold oder Glanzgold, sowie mit goldhaltigen Malergeräten (Töpfen, Flaschen, Lappen, Pinseln) zu tun, so kann man diese mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Terpentinöl oder Äther, ausziehen, den Auszug veraschen und, wie bei goldhaltiger Asche später angegeben, weiter verarbeiten. Allein dieses Ausziehen des Goldes ist sehr umständlich, oft unvollständig und kostspielig; daher wandelt man diese Dinge am besten durch Verbrennen sofort in goldhaltige Asche um.

Aus solchen Ascherückständen läßt sich das Gold vor allem nach zwei Verfahren wiedergewinnen:

1. Durch einen Schmelzprozeß. Man erhitzt die Asche in einem Tiegel für sich allein oder besser mit einem Flußmittel, wie die drei- bis vierfache Menge Soda oder Borax, bis zum guten Schmelzen; dann scheidet sich das Gold am Boden des Gefäßes in Form von Kügelchen ab und kann aus der Schmelze entweder mit Salzsäure herausgelöst oder einfach herausgeklopft werden.

2. Durch einen Lösungsprozeß. Auf das Zyankaliumverfahren sei hier nicht eingegangen, sondern nur die Königswassermethode erwähnt. Man erwärmt die goldhaltige Asche mit Königswasser (3 Teile Salzsäure + 1 Teil Salpetersäure); so erhält man eine gelbe Goldchloridlösung, auch die meisten anderen Stoffe gehen in Lösung, ein unlöslicher Rückstand weist auf einen Silber- oder Bleigehalt der Asche hin, was z. B. von Grüngold oder Poliergoldfluß herrührt. Es wird dann zur Trockne verdampft (nicht überhitzen!), mit Wasser aufgenommen, von einem etwaigen Rückstand abfiltriert und so eine Gold, allerdings auch noch andere etwa vorhandene lösliche Metalle enthaltende Lösung erhalten.

Auch von fehlerhaften Poliergold- und Glanzgoldmalereien wird das Gold mit Königswasser abgelöst, am schnellsten bei gelinder Wärme; die erhaltene Lösung wird wie vorher behandelt. — Im Zusammenhange hiermit sei noch ein „neues Verfahren zur Goldablösung mittels Königswassers“ erwähnt, über welches L. Wunder im „Sprechsaal“ 1916, Nr. 17, berichtet. Der Vorteil besteht darin, daß man wenig Königswasser verbraucht, weil die erhaltene Goldlösung nicht erst zur Trockne verdampft, sondern gleich mit Eisenvitriol zur Goldabscheidung versetzt wird (siehe später); trotzdem soll das Gold vollständig ausfallen, und das Königswasser kann danach wieder benutzt werden. (Wird hierbei infolge Oxydation nicht unverhältnismäßig viel Eisenvitriol verbraucht oder auch das Königswasser teilweise unwirksam gemacht? Der Verf.) Im Anschluß hieran berichtet W. Pukall über ein ähnliches Verfahren für Abfälle und Scherben, sowie für Goldpurpurfarben und galvanische Goldrückstände.

In gleicher Weise wie bisher läßt sich die Gewinnung von Gold aus goldenen Gegenständen ausführen. Man löst sie, möglichst zerkleinert, in Königswasser; je silberreicher sie sind, desto schwieriger ist die Zersetzung, während ein Kupfergehalt nicht schadet. Durch mehrmaliges Erneuern des Königswassers und gutes Erwärmen erhält man allmählich auch eine goldhaltige Lösung, die wie vorher weiter behandelt wird.

Die Herstellung von feinem Goldpulver aus der Goldlösung wird folgendermaßen ausgeführt: Man verdünnt so weit mit Wasser, daß auf 1 g Gold 1 Liter Flüssigkeit kommt; je verdünnter die letztere, desto feiner das Gold. Dann versetzt man mit einer wässerigen, etwas Schwefelsäure enthaltenden Eisenvitriollösung, worauf sich das Gold als braunes Pulver abscheidet; 1 g Gold erfordert etwa 5 g Eisenvitriol. Nach dem Absitzen prüft man auf vollständige Fällung. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, das Gold zuerst mit warmer Salzsäure, dann mit heißem Wasser gewaschen, hierauf getrocknet. — Noch feineres Goldpulver als mit Eisenvitriol erhält man mit Mercuronitrat oder Oxalsäure. Das Goldpulver kann in Glasmalereien unmittelbar zur Herstellung von Poliergold verwendet oder durch abermaliges Auflösen in Königswasser und Eindampfen in reines Goldchlorid umgewandelt werden.

2. Silber.

Das bei der Versilberung von Glas nicht an diesem, sondern am Boden als feines, graues, schlammiges Pulver sich absetzende Silber wird in eigenen Gefäßen gesammelt und geklärt; sollte sich nicht alles Silber abgeschieden haben, so kann man noch ein Reduktionsmittel, wie Formalin, zusetzen, auf jeden Fall ist die überstehende Flüssigkeit in bekannter Weise auf Silber zu prüfen. Das so verbleibende Pulver ist meist nur reines metallisches Silber, wenn sich nicht andere Stoffe mit abgesetzt haben. Dieses graue metallische Silberpulver kann z. B. in Glasmalereien ohne weiteres zur Herstellung von Poliersilber verwendet werden; durch Reiben oder schwaches Erhitzen erhält man weißes, metallglänzendes Silber, durch Schmelzen mit Soda unter Zusatz von Salpeter und Behandeln mit Salzsäure größere Silberkörner; durch Auflösen in Salpetersäure kann man Höllenstein herstellen (siehe später).

Silberhaltige Farbrückstände, Poliersilber, Gelbätze, Reduktionsatzmassen, welche das Silber meist als Metall, Oxyd oder Karbonat enthalten, werden mit warmer Salpetersäure ausgezogen; dabei gehen nebst Silber auch andere Metalle, wie Blei oder Wismut, aus den Flußmitteln mit in Lösung. Aus der silberhaltigen Lösung läßt sich reines Silber manchmal mit Reduktionsmitteln, wie Formalin, ausfällen, andernfalls muß man es mit Salzsäure als Chlorsilber trennen und abscheiden. Es kann so ohne weiteres wieder zu bestimmten Glasmalereipräparaten, wie Gelbätze, verwendet oder in metallisches Silber oder Höllenstein umgewandelt werden. — Aus einem Chlorsilber selbst enthaltenden Farbpräparat,

z. B. Gelbätze, kann das Silber durch Erwärmen mit Ammoniak ausgezogen werden; versetzt man die ammoniakalische Silberlösung mit Salpetersäure, so fällt das Chlorsilber wieder aus. — Bereits eingebranntes Poliersilber läßt sich von Glas mit Salpetersäure meist wieder ablösen; die Lösung wird wie vorher weiterverarbeitet.

Aus den erhaltenen Silberlösungen können dann reine Silberpräparate folgendermaßen gewonnen werden:

Metallisches Silber erhält man aus der salpetersauren Lösung durch Zusatz von Reduktionsmitteln, am einfachsten Formalin, nachdem man zunächst eben ammoniakalisch gemacht hat. Oder man hängt in die wässrige Höllensteinlösung Kupferblechstreifen ein, an denen sich das metallische Silber abscheidet; dieses muß mit Salzsäure gut ausgewaschen werden, weil es sonst kupferhaltig bleibt. Chlorsilber kann man ebenfalls in metallisches Silber umwandeln, indem man es mit 20prozentiger Natronlauge und Traubenzucker erhitzt oder mit Salzsäure und Zink erwärmt; ob völlige Umwandlung eingetreten ist, ermittelt man durch eine Probe auf Löslichkeit in Salpetersäure.

Salpetersaures Silber (Höllenstein) erhält man durch Auflösen und Eindampfen von reinem Silber oder auch kohlensaurem Silber mit Salpetersäure. Silberne Gegenstände können nicht unmittelbar so behandelt werden, da sie meist Kupfer enthalten; hier muß das Silber aus der salpetersauren Lösung zunächst als metallisches Silber oder Chlorsilber abgeschieden werden.

Kohlensaures und borsaures Silber werden in bekannter Weise hergestellt.

C) In der Glasätzerei.

Hier handelt es sich zunächst um die Prüfung der Rohstoffe, in erster Linie der Flußsäure; sie ist ein für die Glasraffination sehr wichtiger Hilfsstoff, weshalb ihre Überwachung wohl der Mühe wert ist.

Die Selbstherstellung der Flußsäure wird nur mehr selten ausgeführt, obwohl es sich in größeren Werken mit hohem Verbrauch lohnen würde, zudem dann auch der umständliche Bezug in teuren Gefäßen wegfällt.

Die Untersuchung der Flußsäure für die Glasätzerei bezieht sich vor allem auf den Prozentgehalt an HF, da für bestimmte Zwecke, wie Säurepolier- und Linienbad, eine möglichst hochprozentige, 65—70prozentige Ware verlangt wird, während die gewöhnlichen technischen Marken 50—55prozentig, ja oft nur 35 bis

40prozentig sind. Als Verunreinigungen können Blei, Eisen, Kalk, Magnesia, Arsen, Schwefelsäure und Kieselflußsäure enthalten sein.

Zunächst wird das spezifische Gewicht bestimmt, und zwar mittels einer Guttaperchafflasche von 100 cem Inhalt, welche zuerst leer, dann mit Wasser, endlich mit Flußsäure gewogen wird. Allein bei technischen Produkten läßt sich aus dem spezifischen Gewicht kein sicherer Schluß ziehen, da es durch die Verunreinigungen wesentlich beeinflußt wird (siehe Analysen).

Bestimmung der Flußsäure (nach Post). Man wägt etwa 10 g in einer Platinschale ab, verdünnt mit Wasser bis zu 500 cem in einem mit Paraffin ausgekleideten Meßkolben, dessen Volumen genau festgestellt wurde. Mit einer ebenso behandelten Pipette gibt man 50 cem in einen Philips-Becher, in dem heißes $\frac{n}{1}$ -Alkali im Überschusse enthalten ist, erhitzt noch einige Zeit und titriert mit $\frac{n}{1}$ -HCl oder H_2SO_4 und Phenolphthalein zurück.

Die Bestimmung wird durch die oft großen Verunreinigungen, vor allem Schwefelsäure oder auch schweflige Säure und Kieselflußsäure, sehr beeinflußt.

Die Schwefelsäure kann man bestimmen, indem man etwa 10 g Flußsäure in einer Platinschale abraucht, bis HF und H_2SiF_6 vollständig ausgetrieben sind; im Rückstande wird dann die Schwefelsäure alkalimetrisch bestimmt. Schweflige Säure kann man in der verdünnten Säure unmittelbar mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung titrieren. Zum Nachweise der Kieselflußsäure macht man 3–5 g mit Ammoniumkarbonat alkalisch und erhält so, je nach der Menge der Kieselflußsäure, einen geringeren oder größeren Niederschlag von Kieselsäure. Die quantitative Bestimmung beruht ebenfalls auf der Wägung der abgeschiedenen Kieselsäure. Die basischen Verunreinigungen verbleiben im Abdampfrückstande.

Zwei Analysen von Handels-Flußsäuren.

	I (Normale Ware)	II (Geringwertige Ware)
Flußsäure	59,02	35,39
Kieselflußsäure	Spuren	18,12
Schwefelsäure	0,59	0,55
Wasser	39,78	45,44
Spezifisches Gewicht . .	1,272	1,349

Eine Aufgabe des Chemikers ist es schließlich noch, auf die Gefährlichkeit der Flußsäure aufmerksam zu machen, den Gebrauch der nötigen Vorsichtsmaßregeln (Einfetten der Hände, Gummihandschuhe, Gasmasken) zu veranlassen und für genügende Ventilation in den Arbeitsräumen zu sorgen.

Von den anderen Ätzmateriellen kommen in Betracht die flußsauren Alkalien, wobei vor allem zu unterscheiden ist zwischen den sauren Fluorsalzen und den weit weniger wirksamen gewöhnlichen Fluoriden; eine Fluorbestimmung läßt ihre Zusammensetzung und ihren Wert am sichersten beurteilen. Auch Soda und Pottasche, sowie Mineralsäuren werden zur Herstellung der Ätzbäder verwendet, die nach den gewöhnlichen Verfahren untersucht werden.

Bei der Herstellung von Ätzflüssigkeiten und Ätzpräparaten, besonders der schwierigeren Ätzbäder, wie Polierbad, Eisbad, Linienbad, sowie der Ätztinten und Stempelflüssigkeiten, wird die Mitarbeit des Chemikers von großem Nutzen sein, weil er die Wirkung der einzelnen Zusätze ganz anders zu beurteilen vermag als ein Laie, wenn auch hier vielfach erst ein systematisches Probieren zum Ziele führt. Haben sich doch schon oft Glashüttenchemiker mit der Glasätzung eingehend beschäftigt, so R. Hohlbaum mit dem Säurepolieren, B. Müller mit Linien- und Sternechenätzung, verschiedene Chemiker mit der so unscheinbaren, aber doch recht heiklen Stempelflüssigkeit. Endlich wird der Chemiker durch die Kontrolle der Ätzmateriellen die bei der Glasätzung auftretenden Fehler leichter erklären und beheben können.

Zum Schluß soll noch folgender eigentümlicher Fall aus der eigenen Praxis des Verf. angeführt werden. Eine zur Begutachtung eingesandte Vorschrift für ein Säurepolierbad lautete: „2 Teile Flußsäure, 1 Teil Schwefelsäure und einige Tropfen Chlorsilber in Scheidewasser verdünnt.“ Das Bad ist annähernd richtig zusammengesetzt, aber was soll das Chlorsilber? Wohl den Glanz der Politur erhöhen? Ganz abgesehen von der Unrichtigkeit des chemischen Ausdruckes, hat dieser Zusatz hier gar keinen Wert und beweist nur Verständnislosigkeit für die allein wirksamen Bestandteile einer Poliersäure. Er ist daher nur erklärlich entweder als absichtliche Fälschung zur Verschleierung des Rezeptes oder als Geheimnis-krämerci und Wichtigtuerei.

Näheres über Glasätzung siehe in der „Monographie“, sowie der dortselbst angegebenen Sonderliteratur.

V. Abschnitt.

Überwachung des Feuerungsbetriebes.

Da mit einem der wichtigsten Rohstoffe der gesamten Glasindustrie, nämlich dem Brennmaterial, sparsam und wirtschaftlich umgegangen werden muß und die hierzu nötige Überwachung des Feuerungsbetriebes vielfach in das Arbeitsgebiet des Glashüttenchemikers fällt, so seien die einschlägigen Verfahren hier kurz behandelt. (Eine ausführliche Darstellung siehe in der am Schluß dieses Abschnittes angegebenen Literatur.) Man kann vier Punkte unterscheiden:

- A) Untersuchung der Brennstoffe,
- B) Prüfung der Heiz- und Rauchgase,
- C) Zugmessung,
- D) Temperaturmessung.

A) Untersuchung der Brennstoffe.

Zunächst muß auf die — so zu sagen — mechanische Überwachung der Brennstoffe hingewiesen werden, nämlich auf eine strenge Überwachung des Eingangs und des Verbrauches. Aus einem Bucho sollte an jedem Tag ersichtlich sein, wieviel Kohlen zu den einzelnen Öfen, zum Dampfkessel und zu sonstigen Feuerungen gekommen sind. Gut eingerichtete Werke wägen jeden Waggon Kohlen, nie zu ihrem Schaden. Eine regelmäßige Verbuchung der Kohlen gibt auch Aufschluß über das Verhältnis der Brennstoffkosten zum sonstigen Gestehungspreis des fertigen Glases, ob beim Wechsel der Schürer und Heizer der Kohlenverbrauch aboder zunimmt.

Was die einzelnen Brennstoffe betrifft, so ist beim Holz außer einer etwaigen Bestimmung des Wassergehaltes, der zwischen 15 und 45 % schwankt, eine weitere Untersuchung nicht nötig, da Holz in seiner chemischen Zusammensetzung und somit in seinem Heizwert dem Gewichte nach ziemlich gleich bleibt. Torf und Briketts werden wie Kohle untersucht.

Vorausgehend ist, da die Zusammensetzung der Kohlen bedeutend schwankt, eine richtige Probenahme wichtig, weil andernfalls die ganze Untersuchung wertlos wird. Bei Kohlenhaufen werden, nachdem die etwa ausgetrockneten oberen Schichten entfernt sind, an zahlreichen Stellen mit einer Schippe etwa 15–20 Proben genommen, Klares und Grobes in annäherndem Verhältnis. Bei Eisenbahnwagen sind Proben an allen vier Ecken und an je sechs Stellen in der Mitte der Wagenoberfläche zu nehmen, dann auch nach teilweiser Entladung ebenso im mittleren und unteren Teile des Wagens. Für die Ausführung von Probenahmen bei Dampfkesselanlagen hat der Verein deutscher Ingenieure besondere Vorschriften aufgestellt.

Die chemische Untersuchung der Kohle kann verschieden ausgeführt werden. Sehr einfach und trotzdem schon recht wertvoll ist die Wasser-, Asche- und Koksprobe (sogenannte Immediatanalyse), aus der sich auch die Gasergiebigkeit einer Kohle und ihr Verhalten auf dem Rost ersehen läßt. Einen genauen Einblick in den Wert einer Kohle gibt die vollständige Bestimmung ihrer einzelnen Bestandteile, von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel (sogenannte Elementaranalyse). Endlich folgt eine Heizwertbestimmung entweder durch Berechnung aus der Elementaranalyse, besser durch einen Verbrennungsversuch im Kalorimeter.

1. Die Wasserbestimmung.

Sie darf nicht in offenen Schalen stattfinden, da viele Brennstoffe beim Erwärmen an der Luft sich langsam oxydieren. Im allgemeinen kann man für technische Zwecke folgendermaßen verfahren: Man erwärmt 5–10 g einer richtigen, fein gepulverten Durchschnittsprobe zwischen zwei Uhrgläsern oder in einem bedeckten Tiegel 2 Stunden in einem Trockenschranke auf $105-110^{\circ}$, läßt dann erkalten und wägt und findet dadurch den Wassergehalt. Genauer verfährt man so: Bei Brennstoffen mit höherem Wassergehalt, wie erdigen Braunkohlen, Torf, wägt man 1–2 kg des nur grob zerkleinerten Brennstoffes in einem Blechkasten, läßt zuerst lufttrocken werden und bestimmt den Gewichtsverlust. Dann wird die Probe fein gemahlen und bei $105-110^{\circ}$ getrocknet. Aus den beiden Werten wird der gesamte Wassergehalt berechnet. Hierbei kann man ältere Steinkohlen, Anthrazite und Koks unter Benutzung von Wägeggläschen mit eingeschliffenem Stöpsel trocknen; dagegen trocknet man jüngere Steinkohlen und Braunkohlen wegen sonst eintretender Oxydation besser im Kohlensäurestrom in einem

Trockenschrank mit Glasröhrchen, in welche man die in einem Porzellanschiffchen abgewogenen Proben einschleibt.

2. Die Aschebestimmung.

Als das gebräuchlichste Verfahren gilt die Einsäuerung von 2—5 g feinst gepulverter Kohle im Platin- oder Porzellantiegel, gegebenenfalls auch in einer Muffel bei gutem Luftzutritt. Bei sogenannter Backkohle muß anfangs über kleiner Flamme erwärmt werden, da sonst zuerst Verkokung und somit nur langsame und unvollständige Verbrennung eintritt. Man erhitzt, bis keine schwarzen Kohleteilchen mehr zu sehen sind, und wägt nach dem Erkalten. Das Gewicht des Rückstandes ist der Aschegehalt.

3. Die Koksprobe.

Diese wird in Deutschland gewöhnlich nach der Muckaschen Vorschrift ausgeführt: Man erhitzt genau 1 g der fein gepulverten Kohle in einem Platin- (oder auch Porzellan-)Tiegel bei fest aufgelegtem Deckel mit einer kräftigen, den ganzen Tiegel vollständig umhüllenden Flamme, bis keine brennenden Gase mehr unter dem Tiegeldeckel heraustreten. Da hierbei im Gegensatz zur Aschebestimmung keine Luft Zutreten kann, so wird die Kohle bloß verkocht; der Gewichtsunterschied zeigt die Koksausbeute oder die Gasgiebigkeit an, welche letztere hier wichtiger ist. Man kann natürlich in einer einzigen Probe zuerst die Asche, dann die Koks- ausbeute bestimmen. Die Koksprobe ermöglicht zugleich noch eine Beurteilung des Brennstoffes bezüglich seines Verhaltens auf dem Roste, ob sinternd oder stark backend.

4. Immediatanalyse.

Aus den bisherigen drei Untersuchungen läßt sich bereits die allgemeine Zusammensetzung eines Brennstoffes ableiten. Macht man z. B. von einem Braunkohlenbrikett nur eine Wasser- und Aschebestimmung und findet 14,02 % Wasser und 5,12 % Asche, so verbleiben als eigentliche brennbare Bestandteile 80,86 %. Die allgemeine Zusammensetzung des Briketts ist also:

Wasser	14,02 %
Asche	5,12 %
Brennbare Substanz	80,86 %

Schon diese wenigen Zahlen sind zum rohen Vergleich verschiedener Kohlsorten und Kohlenlieferungen sehr wertvoll, da eine Kohle um so heizkräftiger ist, je weniger Wasser und Asche, je mehr brennbare Substanz sie enthält.

Hat man aber auch die Koksprobe ausgeführt, so lassen sich noch genauere Angaben machen. Man zieht von der Koksausbeute den Aschegehalt ab und erhält den sogenannten festen (fixen) Kohlenstoff; zählt man zu diesem das Wasser und die Asche und zieht die Summe von 100 ab, so bekommt man als Rest die flüchtigen Bestandteile, die sogenannte Gasgiebigkeit der Kohle. Betrug z. B. bei obigem Braunkohlenbrikett die Koksausbeute 44,58 %, so erhält man nach Abzug der Asche von 5,12 % den festen Kohlenstoff = 39,46 %; zählt man aber hierzu die Summe von Wasser + Asche, so ergibt der Unterschied auf 100 die Gasgiebigkeit = 41,40 %.

Man nennt die sich auf die drei einfachen Proben mit den eben gemachten Berechnungen gründende Zusammensetzung eines Brennstoffes die **Immediatanalyse**. So enthält z. B. das Brikett:

Festen Kohlenstoff	39,46 %
Gasgiebigkeit	41,40 „
Wasser	14,02 „
Asche	5,12 „

Ist nach diesem Verfahren auch eine vollständige und genaue Bewertung eines Brennstoffes nicht möglich, so kann es doch zur annähernden Beurteilung und zum raschen Vergleich verschiedener Brennstoffe dienen, zumal es sich in jedem, auch verhältnismäßig einfach eingerichteten Fabriklaboratorium ausführen läßt.

5. Die vollständige Elementaranalyse.

Einen genauen Einblick in die Zusammensetzung und Bewertung eines Brennstoffes gewährt erst die Feststellung der einzelnen Elemente in der brennbaren Substanz, also ihr Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff (Stickstoff), Schwefel. Die Methode der Elementaranalyse durch Verbrennen in einem mit Kupferoxyd gefüllten, offenen Glasrohre ist allgemein bekannt. Was besonders die Bestimmung des bei der Vergasung oder Verbrennung frei werdenden Schwefels betrifft, der ja beim Glasschmelzen, Strecken und Kühlen unliebsame Fehler verursachen kann, so muß auf die analytischen Werke verwiesen werden. So ergibt z. B. in obigem Brikett die Elementaranalyse:

Brennbare Substanz	Kohlenstoff	54,24	} 80,86
	Wasserstoff	3,99	
	Sauerstoff + Stickstoff	22,05	
	Schwefel	0,58	
Von früher	Wasser	14,02	} 19,14
	Asche	5,12	

Die Bewertung eines Brennstoffes nach seiner vollständigen Analyse ist mindestens ebenso wichtig wie die Untersuchung selbst. Hierbei ist in erster Linie seine Verwendung zu berücksichtigen, ob er wie meist in der Glasindustrie zur Gaserzeugung dient oder zur direkten Heizung, z. B. von Dampfkesseln. Als kurze, allgemeine Regeln können hier gelten: Ein Brennstoff ist um so wertvoller, je reicher er an Kohlenstoff und je ärmer er an Sauerstoff (und Stickstoff), sowie an Wasser und Asche ist — zwecks genauerer Beurteilung werden dann meist die brennbaren Bestandteile auf wasser- und aschefreie Substanz umgerechnet. Wichtig ist weiter noch das Verhältnis von Wasserstoff zum Sauerstoff, so daß man den sogenannten freien, d. h. nicht durch Sauerstoff gebundenen Wasserstoff vom gesamten Wasserstoff unterscheidet; vor allem der freie Wasserstoff ist wertvoll. Sehr bedeutungsvoll ist dann immer die Koksprobe: Kohlen mit großer Koksausbeute und somit geringer Gasgiebigkeit eignen sich mehr für direkte Feuerungen, dagegen gasreiche, langflammige Kohlen für Gaserzeugung oder Beheizung großer Räume. Ferner spielt noch die Art der Schlackenbildung für den Gebrauch, besonders für die Art des Rostes eine Rolle. Endlich ist der Heizwert von großer Bedeutung.

6. Die Ermittlung des Heizwertes.

Der Heizwert eines Brennstoffes, ausgedrückt in Wärmeinheiten (W.-E. oder Kal.), kann entweder aus der Elementaranalyse berechnet oder durch einen besonderen Verbrennungsversuch bestimmt werden.

Die Berechnung des Heizwertes geschieht meist nach der Verbandsformel. Bezeichnet man mit C die Prozente Kohlenstoff, mit H Wasserstoff, mit O Sauerstoff, mit S Schwefel, mit W Wasser, so lautet die Formel:

$$\text{Heizwert (W.-E.)} = 81 C + 290 \left(H - \frac{1}{8} O \right) + 25 S - 6 W.$$

Zu bemerken ist aber, daß diese Formel nur einigermaßen gut anwendbar ist bei C-reichen und O-armen, also den älteren Brennstoffen, wie Steinkohlen, während sie z. B. bei sehr jungen Braunkohlen oft recht ungenaue Werte gibt.

Die unmittelbare Bestimmung des Heizwertes erfolgt meist im sogenannten Heizwertmesser (Kalorimeter). Er besteht aus einem Holzfäßchen, welches ein metallenes Wassergefäß nebst dem Hauptteil; einem ausgebohrten Gußstahlblock, der

sogenannten Bombe, mit Deckel enthält; in dieser wird die Kohlenprobe mit verdichtetem Sauerstoff verbrannt. Die entwickelte Wärme überträgt sich auf Wasser in dem Metallgefäß und wird in diesem mit einer Rührvorrichtung gleichmäßig verteilt. Aus der Temperatursteigerung des Wassers, die mit einem Thermometer zu messen ist, kann der Heizwert des Brennstoffes berechnet werden. — Obwohl die Untersuchung leicht ausgeführt werden kann, wird sie doch besser einem Speziallaboratorium überlassen, wenn man nur vereinzelt Proben zu machen hat, zudem die Anschaffung des Apparates ziemliche Kosten verursacht.

Zusatz: Verhütung der Kesselsteinbildung.

Es sei noch auf die Ersparnis an Kohle beim Dampfkesselbetrieb hingewiesen, die durch Verhütung des Kesselsteines erzielt werden kann. Man verwende hierzu kein Geheimmittel, weil Soda allein in richtigem Verhältnis vollkommen Abhilfe schafft. Der gewöhnliche Kesselstein, wie er durch die kohlensauren Salze des Kalkes und der Magnesia gebildet wird, läßt sich mechanisch leicht entfernen; einen viel gefährlicheren Kesselstein bildet aber der Gips, er muß durch Zusatz von Soda unschädlich gemacht werden. Zu diesem Zwecke ist aber vorher die richtige Sodamenge zu ermitteln, weil ein Zuviel und ein Zuwenig hinderlich ist. Eine Beschreibung eines einfachen Verfahrens zur Ermittlung der nötigen Sodamenge, das in jeder Fabrik sogar ohne besondere chemische Kenntnisse auszuführen ist, enthält der am Schluß erwähnte Prospekt des „Chemischen Laboratoriums für Tonindustrie“ in Berlin.

B) Prüfung der Heiz- und Rauchgase.

Bei direkten Feuerungen werden nur die Rauchgase untersucht, bei Gasfeuerungen vor allem das Heizgas, dann aber auch die Abgase.

1. Probenahme.

Wie bei der Untersuchung der Brennstoffe, so hängt auch hier von einer richtigen Probenahme sehr viel ab. Bei Schüttfeuerungen oder den mechanisch ununterbrochenen Feuerungen sind die Gase einigermaßen gleich zusammengesetzt; dagegen hat bei den gewöhnlichen Feuerungen die Untersuchung einer einzelnen Probe, wie auch von Durchschnittsproben selten Wert, ein zutreffendes Urteil liefern hier nur rasch hintereinander ausgeführte Einzelanalysen.

Die Probenahme selbst erfolgt derart, daß an den betreffenden Stellen Glas-, Porzellan- oder Metallrohre eingeführt werden und durch geeignete Saugvorrichtungen eine größere Menge Gas in passende Sammelgefäße eingefüllt wird. Alle Einzelheiten über diese Apparate siehe in der am Schluß angegebenen Literatur.

2. Gasprüfungsapparate.

Zur Untersuchung der gewonnenen Gasproben gibt es bekanntlich eine große Anzahl mehr oder weniger einfacher, billiger und teurer Apparate, je nachdem man nur einzelne Bestandteile bestimmen oder eine vollständige Analyse ausführen will.

Der einfachste und billigste Apparat ist die Bunte- bzw. Seger-Bürette, mit der sich alle wichtigen Bestandteile der Heiz- und Rauchgase bestimmen lassen.

Der Orsat-Apparat ist teurer, aber bequemer in der Handhabung, da er meist in einem tragbaren Gestell eingebaut ist; erweiterte Orsat-Apparate gestatten auch die Bestimmung von Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen, Stickstoff.

Von den Kohlensäure-Bestimmungsapparaten, welche allerdings nur die Kohlensäure festzustellen gestatten, was aber sowohl für Heiz- als auch Rauchgase zur fortlaufenden Kontrolle genügt (siehe später), sind folgende zu nennen:

Am einfachsten ist der Cramersche Apparat; er besteht im wesentlichen aus einem kugelförmigen Gasaufnahmegefäß und einem Meßrohr für Natrionlauge; von dieser kann man zu dem Gase so viel zufließen lassen, wie Kohlensäure vorhanden ist.

Eine selbsttätige Gasuntersuchung gibt Eckardts schreibender Gasprüfer aus; er ist zwar sehr kompliziert in der Zusammensetzung und ziemlich hoch im Preise, aber wohl das beste Mittel zur ständigen Überwachung der Rauchgase, wie der Generatorgase.

Sehr einfach ist der sogenannte „Combustion Tester“ von L. Craig; es sind hauptsächlich zwei zeitgleich laufende Gasuhren mit zwischengeschaltetem Absorptionsgefäß. Die erste Gasuhr zeigt die durchgegangene Gasmenge, die zweite diese nach Absorption der Kohlensäure an; der Unterschied der Umlaufzahlen entspricht unmittelbar den CO_2 -Gehalt.

Ein anderer, jetzt vielfach angewandter, sehr sinnreicher und zuverlässiger Apparat ist der „Arndtsche Heizeffektmesser Ados“; mit ihm läßt sich alle 5 Minuten selbsttätig eine Analyse ausführen.

Die sogenannten Kohlensäurewagen, bei denen der Gehalt an diesem Gas aus seinem spezifischen Gewicht ermittelt wird,

arbeiten weniger genau; am meisten verbreitet ist das Arndtsche Ökonometrier.

3. Bewertung der Heiz- und Rauchgase.

Wie bei der Prüfung der Brennstoffe, so ist es auch bei der Untersuchung der Gase wichtig, die gefundenen Zahlen richtig zu bewerten, um danach bei auftretenden Fehlern entsprechende Maßnahmen treffen zu können.

Gewöhnliches Heizgas (Luftgas) enthält als wirksamen Bestandteil theoretisch $33\frac{1}{3}\%$ Kohlenoxyd, der Rest ist Stickstoff. Praktisch schwankt der Kohlenoxydgehalt zwischen 20 und 30% . gutes Gas soll aber gegen 30% enthalten, je mehr, desto besser. Umgekehrt soll Luftgas möglichst wenig Kohlensäure enthalten; diese tritt auf, wenn die Luftmenge zu groß ist, was meistens in einer zu niedrigen Schüttung besonders bei grobstückigem Brennstoff oder zu starkem Zug seine Ursache hat. Bei $1-3\%$ Kohlensäure geht der Generator gut, bei $5-6\%$ mäßig (höchst zulässiger Gehalt), bei 10% schon sehr schlecht. Hieraus folgt, daß bei Generatoren zur fortlaufenden Betriebsüberwachung eine Bestimmung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd oder auch nur der Kohlensäure genügt. Sonst enthält das Luftgas noch kleine Mengen Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe, dann etwas über die Hälfte Stickstoff, ferner Wasserdampf, Teer und Ruß (über die Bestimmung der letzteren siehe besonders bei Post).

Mischgas (Halbwassergas) besteht aus einem Gemisch von Luftgas und Wassergas, wie es bei gleichzeitigem Einleiten von Luft und Wasserdampf in den Generator erhalten wird. Während reines Wassergas nur aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht, enthält das technische Halbwassergas etwa 25% Kohlenoxyd und 18% Wasserstoff als brennbare Bestandteile; daneben soll möglichst wenig Kohlensäure vorhanden sein. Bei einer genaueren Untersuchung muß also außer dem Kohlenoxyd auch der Wasserstoff bestimmt werden, dann die Kohlensäure; im allgemeinen genügt aber auch hier die Überwachung des CO_2 -Gehaltes, der aber, wie es scheint, auch bei gutem Gas schwer unter 6% zu halten ist.

Die Rauchgase (Abgase) sollen — abgesehen von dem immer in großen Mengen vorhandenen Stickstoff — möglichst viel Kohlensäure enthalten, dagegen keine brennbaren Gase mehr, wie Kohlenoxyd oder Wasserstoff; theoretisch dürfte auch kein Sauerstoff vorhanden sein; allein da man praktisch mit der $1,3$ fachen Luftmenge die beste Verbrennung erzielt, so enthalten sie immer

etwa 5 % Sauerstoff. Bei genaueren Untersuchungen bestimmt man also CO_2 , CO , O ; sonst genügt die Feststellung der Kohlensäure, von welcher bei gutem Betrieb von Rostfeuerungen 12—15 %, von Generatoren 15—18 % vorhanden sein sollen. — Ist auch Kohlenoxyd vorhanden, so ist die Verbrennung unvollständig, es fehlt an Luft; findet sich zu viel Sauerstoff vor, so ist zwar die Verbrennung vollständig, aber durch die überschüssige Luft werden die Rauchgase unnötig abgekühlt.

Heizwertbestimmung.

Wie bei den festen Brennstoffen, kann der Wert der Heizgase entweder unmittelbar in einem Kalorimeter bestimmt oder aus der Analyse berechnet werden, in letzterem Falle mit Hilfe der Verbrennungswärmen der einzelnen brennbaren Bestandteile; solche Berechnungen sind vorteilhaft zum Vergleich von zwei verschiedenen Gasen, wie Luftgas und Mischgas. ..

Mechanische Überwachung.

Es genügt nicht, daß der Brennwert der Generatorgase hoch ist, sondern die entwickelte Gasmenge muß auch stetig gleichmäßig groß sein. Diese Überwachung gestattet der Rotamesser; mit ihm ist zugleich auch eine Überwachung der gleichmäßigen Beschickung der Generatoren oder auch der Tätigkeit der Schürer möglich. Auch die Menge der Verbrennungsluft muß immer in richtigem Verhältnis stehen, was ebenfalls durch besondere Apparate, wie das Anemometer, geprüft werden kann.

Dazu kommt endlich die mittelbare Überwachung des Feuerungsbetriebes, nämlich der Heizer und Schürer, auf richtige und gleichmäßige Beschickung der Feuerung und Luftzuführung.

C) Zugmessung.

Eine allgemeine Regel, welche Zugstärke am wirtschaftlichsten ist, läßt sich nicht aufstellen; dies kann nur auf Grund der Rauchgasuntersuchung geschehen, aus deren Gehalt an Kohlensäure usw. sich die beste Zugstärke ermitteln läßt. Trotzdem ist aber ein Zugmesser von Nutzen; denn weiß auch der Glasschmelzer die Schornsteinschieber so einzustellen, daß die Flamme, wie ein geordneter Betrieb es erfordert, oben an den Arbeitslöchern des Ofens herausspitzt, so kann dies doch ebenso wohl bei mäßiger Gas- und Luftzufuhr und schwachem Zuge, als auch bei überreichlicher Gas- und Luftzufuhr und starkem Zuge der Fall sein.

Geeignete Apparate sind unter anderem der Aronsche Zugmesser, im wesentlichen aus einem Metallkasten bestehend, dessen innerer Raum mit einem an der vorderen Seite sichtbaren, schrägen Glasrohr zusammenhängt, während das obere Ende mit der Außenluft in Verbindung steht; über dem Rohre befindet sich ein Ablesemaßstab. Der Apparat wird mit gefärbtem Petroleum bis zum Nullpunkt der Glasröhre gefüllt. Wird nun der Raum oberhalb des Petroleums mit dem zu messenden Ofenteil verbunden, so entsteht im Kasten dieselbe Luftverdünnung, was der Flüssigkeitsstand anzeigt. Eine Abänderung dieses Apparates ist der Hängezugmesser, der an einem Metallbügel aufgehängt ist. Der Segen-Zugmesser besteht aus einem U-förmig gebogenen Rohr mit seitlichem Maßstab; das Rohr ist mit zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten gefüllt, ein Ende wird mit der Zugmeßstelle verbunden. Der Zeigerzugmesser hat die Form eines Manometers, bei dem ein Zeiger die jeweilige Zugstärke angibt; er kann leicht mit einer selbsttätigen Schreibvorrichtung versehen werden, welche die jeweilige Zugstärke aufzeichnet und so auch nachträglich jede Unregelmäßigkeit feststellen läßt. Eine besondere Ausführung desselben ist der Obel-Zugmesser.

D) Temperaturmessung.

Die wichtigsten in der Glasindustrie in Betracht kommenden Temperaturmeßapparate sind:

1. Ausdehnungs-(Quecksilber-)Thermometer.

Die gewöhnlichen Quecksilberthermometer sind brauchbar bis etwa 350° . Unter Benutzung eines Jenaer Spezialglases, das erst bei 667° erweicht und mit Stickstoff unter 20 Atm. gefüllt ist, lassen sich Temperaturen bis 550° messen. Für die Benutzung von Quecksilberthermometern bei höheren Temperaturen gilt die Bleiregel: Schmilzt ein Stückchen Blei in dem erhitzten Raum nicht, so kann ein gewöhnliches Thermometer verwendet werden; schmilzt das Blei (327°), so soll das Jenaer Glas benutzt werden; zeigt der Raum eine bereits wahrnehmbare Glut (etwa 525°), so kommt auch ein solches Thermometer nicht mehr in Frage.

2. Schmelzpyroskope.

Für höhere Temperaturen können folgende einfache Meßgeräte verwendet werden.

Metalle und Metallegierungen (z. B. Prinseps Legierungen, geliefert von der „Deutschen Gold- und Silberscheide-

anstalt“ in Frankfurt a. M.). Hierzu dienen Metalle, von denen einige mit ihrem Schmelzpunkt genannt seien: Zinn 232°, Blei 327°, Zink 420°, Aluminium 660°, Silber 960°, Gold 1060°, Nickel 1480°, Platin 1710, vom Silber aufwärts erhält man eine sehr mannigfaltige Temperaturskala durch verschiedene Silber-Gold- und Gold-Platinlegierungen. Die Metalle verwendet man in Form kleiner Ringe, welche mit einem Eisendraht in den zu messenden Raum eingehängt oder eingeschoben werden. Durch mehrere verschiedene Metalle kann die Temperatur ziemlich eng umgrenzt festgestellt werden; für fortlaufende Messungen freilich sind die Metalle zu teuer und zu umständlich.

Segerkegel (Sk) sind keramische Schmelzkörper in Form von abgestumpften, dreieitigen Pyramiden von 6 cm Höhe, planmäßig aus verschiedenen Silikatmischungen zusammengesetzt. Der betreffende Hitzegrad gilt als erreicht, wenn der Kegel nach allmählichem Neigen mit der Spitze seine Standfläche berührt. Es können Temperaturen von 600—2000° in Zwischenräumen von durchschnittlich 20—30° gemessen werden. Die Temperaturskala ist:

Sk 022 = 600°	Sk 02 a = 1060°	Sk 19 = 1520°
021 = 650	01 a = 1080	20 = 1530
020 = 670	1 a = 1100	21—25 fehlen
019 = 690	2 a = 1120	26 = 1580
018 = 710	3 a = 1140	27 = 1610
017 = 730	4 a = 1160	28 = 1630
016 = 750	5 a = 1180	29 = 1650
015 a = 790	6 = 1200	30 = 1670
014 a = 815	7 = 1230	31 = 1690
013 a = 835	8 = 1250	32 = 1710
012 a = 855	9 = 1280	33 = 1730
011 a = 880	10 = 1300	34 = 1750
010 a = 900	11 = 1320	35 = 1770
09 a = 920	12 = 1350	36 = 1710
08 a = 940	13 = 1380	37 = 1825
07 a = 960	14 = 1410	38 = 1850
06 a = 980	15 = 1435	39 = 1880
05 a = 1000	16 = 1460	40 = 1920
04 a = 1020	17 = 1480	41 = 1960
03 a = 1040	18 = 1500	42 = 2000

(Näheres siehe im „Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie“. Segerkegel mit Gebrauchsanweisung sind zu beziehen vom „Chemischen Laboratorium für Tonindustrie“ in Berlin NW 21.)

3. Elektrische Pyrometer.

Es können hauptsächlich zwei Arten unterschieden werden, nämlich Widerstandspyrometer und thermoelektrische Pyrometer.

Die Widerstandspyrometer beruhen darauf, daß ein Metalldraht die Elektrizität um so weniger leitet, je heißer er ist. Daher ist der wesentliche Teil eine Drahtspirale (meist Platin), das sogenannte Widerstandselement, das in den erhitzten Raum eingeführt wird; damit wird eine Stromquelle (Akkumulator, Element) verbunden, sowie eine Galvanometeruhr zur Ablesung der Temperatur. Die Apparate können auch mit Registrier- und Signalvorrichtungen versehen werden. Bekannte Ausführungen sind die von W. C. Heraeus in Hanau für Temperaturen bis 700° und von Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. bis 500° , kommen also in der Glasindustrie für Köhlöfen und Muffeln in Betracht.

Die thermoelektrischen Pyrometer beruhen auf folgender Erscheinung: Werden zwei verschiedene Metalle an einem Ende zusammengelötet, so entsteht beim Erhitzen ein elektrischer Strom, der um so stärker ist, je größer der Temperaturunterschied zwischen den verbundenen und freien Metallenden ist (sog. Thermoelement). Die entstehende Stromspannung oder Temperatur wird an einer mit den freien Enden des Metallpaares verbundenen Galvanometeruhr abgelesen. Geeignete Metallpaare sind: Eisen - Konstantan bis 800° , dann besonders Platin - Platinrhodium bis 1600° , welches letzteres das bekannteste Pyrometer von Le Chatelier bildet. Die Thermoelemente selbst werden in Schutzrohre aus Eisen, Quarzglas, Porzellan eingeschlossen. Solche Instrumente sind für alle Messungen in der Glasindustrie brauchbar. Auch diese Pyrometer können mit Registrier- und Signalapparaten versehen werden, ferner genügt für mehrere Thermoelemente ein Galvanometer. (Bezugsquellen sind z. B. W. C. Heraeus in Hanau, Kaiser & Schmidt in Berlin.)

4. Optische Pyrometer.

Es sind einem kleinen Fernrohr ähnliche Instrumente, durch welche man die Glut in dem zu messenden Raum betrachtet, vermittlest sinnreicher Vorrichtungen mit der Lichtstärke einer elektrischen Lampe vergleicht und so zu einer genauen Temperaturmessung zwischen 600 und 2000° kommt. Bekannt ist das Wanner-Pyrometer (Firma Dr. R. Hase in Hannover).

Wert und Ausführung der Temperaturmessung.

Die Frage, wo in der Glasindustrie die Temperaturen gemessen werden sollen, und welche Vorteile sich hiervon

erwarten lassen, kann man nach R. Dralle, dessen Buch, „Die Glasfabrikation“, auch eine ausführliche Beschreibung mit Abbildungen der Temperaturmeßapparate für die Glasindustrie enthält, folgendermaßen beantworten:

Messungen im Ofen, und zwar am besten auf optischem Wege, also z. B. mit dem Wanner-Pyrometer. Bei einer Wanne sind verschiedene Öffnungen zu beobachten, beim Hafenofen wird die Wand der einzelnen Häfen betrachtet. — Sinkt die Temperatur, so wird dies lange erkannt, ehe schlecht geläutertes oder entglasendes Glas sich zeigt. Treten Fehler ohne Temperaturschwankungen auf, so müssen sie andere Gründe haben, z. B. im Gemengesatz. Im Hafenofen gründet man, besonders bei optischem Glas, die Temperatur der Läuterung und Ausarbeitung auf eine bestimmte Hitze. Zum Spiegelguß kann man die geeignete Temperatur ein für allemal festlegen. Allgemein wird das Zusammenschmelzen von Häfen verhindert.

Messungen an den Wärmespeichern. Es kommen Thermolemente, aber auch Segerkegel und Metalle in Betracht, da die Temperaturen vor den Brennern um 1100° , unter den Kammern um 500° schwanken. — Man erhält einen dauernden Überblick über den Gang des Ofens und kann ihn viel besser ausnutzen, z. B. durch Änderung der Wechselzeiten. Die gleichmäßige Beheizung der Ofen und die richtige Abmessung der einzelnen Ofenteile wird vor allem durch Temperaturmessungen erzielt, wodurch auch eine Ersparnis an Brennstoff eintreten kann.

Messungen im Kühllofen. Die Temperatur überschreitet hier selten 550° , es genügt also ein Widerstandspyrometer oder oft sogar ein hitzebeständiges Glasthermometer. Besonders vorteilhaft sind Pyromete. bei Kanalkühlöfen, weil sie den richtigen, schrittweisen Temperaturabfall genau überwachen lassen; dadurch kann man eine schnellere Kühlung erzielen und viel Bruch verhindern.

Literatur: Allgemeine, ausführliche Angaben über die vier Abschnitte der Feuerungskontrolle siehe bei Post, Bd. I, Heft 1. Im besonderen über die Bewertung der Brennstoffe siehe in „Tscheuschners Glasindustrie-Kalender 1913“, die Abhandlung „Feuerungstechnik“ von Dr. C. Loeser. Besonders über Temperaturmessung in der Glasindustrie siehe R. Dralle, „Glasfabrikation“, I. Auf einen Prospekt des Chemischen Laboratoriums für Ton- u. Berlin sei aufmerksam gemacht.